

Zum Mechanismus der Friedel-Crafts - Acylierung

Luis Herz

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0113

ZUM MECHANISMUS DER FRIEDEL-CRAFTS-ACYLIERUNG

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Luis HERZ
aus
Hindelang

1964



1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Klages

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1964

Meinen lieben Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Friedrich KLAGES

danke ich sehr herzlich für die vielen Anregungen und das stets gezeigte Interesse bei der Ausführung meiner Untersuchungen.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren

Prof. Dr. R.Huisgen, Prof. Dr. E.Wiberg, Prof. Dr. E.O.Fischer und

Prof. Dr. G.-M.Schwab für meine durch ihr Wirken vermittelte Ausbildung.

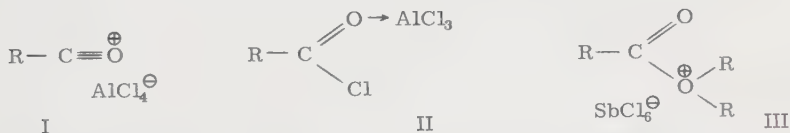
INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>EINFÜHRUNG</u>	1
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	
I. Friedel-Crafts-Reaktionen mit kristallisierten Lewis-Säure- Carbonsäurechlorid-Verbindungen	5
1. Versuchsplanung	5
2. Darstellung und Eigenschaften einiger Carbonsäurechlorid- Antimonpentachlorid-Verbindungen	5
3. Friedel-Crafts-Reaktionen der Verbindungen A und B	10
II. Die Untersuchungen sterisch gehinderter Friedel-Crafts- Acylierungen	14
1. Versuchsplanung	14
2. Die Auswahl geeigneter Additionsverbindungen	15
3. Die Durchführung der Messungen	20
4. Diskussion der Ergebnisse	23
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
I. Friedel-Crafts-Reaktionen mit kristallisierten Lewis-Säure- Carbonsäurechlorid-Verbindungen	29
1. Darstellung der Säurechlorid-Antimonpentachlorid-Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff als Reaktionsmedium	29
2. Darstellung der Säurechlorid-Antimonpentachlorid-Verbindungen in überschüssigem Säurechlorid als Reaktionsmedium	29
3. Zur Durchführung der Infrarotmessungen	30
4. Zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen	30
5. Friedel-Crafts-Reaktionen der Verbindungen A und B	32
a) Benzol als aromatische Reaktionskomponente	32
b) Toluol als aromat. Reaktionskomponente	33
c) m-Xylol als aromat. Reaktionskomponente	34
d) Mesitylen als aromatische Reaktionskomponente	34
e) Gravimetrische Bestimmung des synthetisierten Ketons	35

	Seite
II. Die Untersuchung sterisch gehinderter Friedel-Crafts-Reaktionen . . .	36
1. Zur Gewinnung von reinstem Aluminiumchlorid	36
2. Neues Verfahren zur Darstellung der Mesitylencarbonsäure	36
3. Die Mesitylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung	37
a) Darstellung	37
b) Durchführung der Friedel-Crafts-Reaktionen	37
c) Gravimetrische Bestimmung der Ketonausbeute	37
d) Meßwerte	37
4. Die 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung	41
a) Darstellung	41
b) Durchführung der Friedel-Crafts-Reaktionen	41
c) Gravimetrische Bestimmung des synthetisierten Ketons	41
d) Meßwerte	41
5. Leitfähigkeitsmessungen	44
<u>LITERATURHINWEISE</u>	47

EINFÜHRUNG

Nachdem B.P.SUSZ und J.J.WUHRMANN ¹ mit Hilfe von Infrarotmessungen zeigen konnten, daß die Additionsverbindungen von Lewis Säuren und Carbonsäurechloriden nicht nur die bis dahin hauptsächlich diskutierte Struktur I eines Acyliumsalzes, sondern auch die Struktur II eines neutralen Aluminiumchloridadduktes an den Carbonylsauerstoff aufweisen,



muß man damit rechnen, daß die Ketonsynthese nach Friedel-Carfts auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen kann.

Bei dem ersten Mechanismus, der im folgenden als Ionenmechanismus bezeichnet werden soll, tritt das Acyliumsalz I als Zwischenprodukt auf und der eigentliche synthetische Schritt beruht auf einer Addition der zu substituierenden aromatischen Friedel-Crafts-Komponente an die sehr reaktive $-\text{C}\equiv\text{O}^{\oplus}$ -Dreifachbindung des Acylium-Ions.

Beim zweiten möglichen Mechanismus (im folgenden Adduktmechanismus genannt), tritt demgegenüber das Addukt II als Zwischenprodukt auf und die Synthese beruht auf einer entsprechenden Addition der aromatischen Komponente an die ebenfalls sehr reaktive $>\text{C}=\text{O}^{\oplus}$ -Doppelbindung des Addukts.

Welche der beiden Möglichkeiten tatsächlich verwirklicht ist, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Beispielsweise scheint die Tatsache, daß das freie Acylium-Ion in I als vermutlich stärkstmöglichstes Acylierungsmittel sicher leichter den Benzolkern acyliert als eine Verbindung vom Typus II mit gebundenem Acylrest, eher für den Ionenmechanismus zu sprechen. Demgegenüber fanden jedoch F.KLAGES und G.LUKASCZYK ², daß selbst Diäthyl-acetyl-oxonium-hexachloroantimonat (III), also eine echte Carbonylverbindung mit ungeladenem Carbonyl-Sauerstoffatom, zu einer Friedel-Crafts-Reaktion befähigt ist. Die für die Benzolkernacylierung erforderliche Aktivierung der einzuführenden Acylgruppe wird hier also zweifelsohne schon vor ihrer vollständigen Freilegung als Acylkation erreicht. Vom energetischen

Standpunkt aus sind also beide Mechanismen in gleicher Weise möglich.

Wie die folgende kurze Literaturübersicht zeigt, bevorzugte man bei der Deutung des Reaktionsverlaufs anfangs den Ionenmechanismus, unternahm aber keine Versuche, ihn auch experimentell zu beweisen. Erst ab 1954 wurde daneben auch der Adduktmechanismus ernsthaft diskutiert.

Während C.FRIEDEL und J.M.CRAFTS³ noch glaubten, daß der erste Schritt der Reaktion in der unter Chlorwasserstoffentwicklung erfolgenden Bildung einer Doppelverbindung aus Benzol und Aluminiumchlorid bestehe, kam G.PERRIER^{4,5} im wesentlichen zu den heutigen Vorstellungen. Insbesondere formulierte er damals bereits die Friedel-Crafts-Acylierung als zweistufige Reaktion, bei deren ersten Schritt das Säurechlorid mit der Lewis-Säure zu einer Additionsverbindung zusammentritt. Speziell isolierte er den Benzoylchlorid-Aluminiumchlorid-Komplex und setzte ihn mit verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen um.

Erst wiederum dreißig Jahre später machte man sich Gedanken über die Bindungsverhältnisse in einer derartigen Additionsverbindung des Säurechlorids. K.H.KLIPSTEIN^{6,7} schlug erstmals die Struktur I einer Acyliumverbindung vor, während P.PFEIFFER^{8,9} für die Adduktverbindung II eintrat. Darüber hinaus wurden noch einige andere Zwischenstufen postuliert, die aber heute bereits wieder indiskutabel sind^{10,11}, so daß sich ihre nähere Behandlung erübrigt.

Für den eigentlichen Reaktionsverlauf wurden neben dem zunächst allgemein angenommenen Ionenmechanismus erstmals von P.H.GORE¹² (im Rahmen einer Gesamtübersicht über die Friedel-Crafts-Acylierung) sowie gleichzeitig von J.M.TEDDER¹³ der Adduktmechanismus diskutiert. Nach Ansicht beider Autoren vermag der Ionenmechanismus nicht alle beobachteten Erscheinungen befriedigend zu erklären, so daß man gezwungen ist, in der Mehrzahl der Fälle den Adduktmechanismus anzunehmen.

Ihre Beweisführung gründet sich auf folgende Beobachtungen: Acetylperchlorat liefert bei der Reaktion mit Benzol in Nitromethan als Lösungsmittel nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur nur 5 % des erwarteten Acetophenons¹⁴, während bei Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid das Acetophenon nahezu quantitativ entsteht¹⁵. Die Autoren führen das unterschiedliche Verhalten beider Reagenzien darauf zurück, daß das "zweifelloso" als Acylium-salz vorliegende Acetylperchlorat sehr reaktionsträge ist, während die Acetyl-

chlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung als Addukt vorliegt und als solches wesentlich schneller reagiert.

Gegen diese Annahme sprechen zwei Umstände:

Einmal, ist es durchaus nicht absolut gesichert, daß das Acetylperchlorat Salzcharakter besitzt. Z.B. konnten F.KLAGES und F.MALECKI ¹⁶ zeigen, daß in der Reihe der Sulfonsäurederivate, die in vielen Reaktionen mit den Carbonsäurederivaten vergleichbar sind, das Tosylperchlorat den Charakter eines gemischten Säureanhydrids aufweist und infolgedessen selbst in flüssigem Schwefeldioxyd eine nur sehr geringe elektrische Leitfähigkeit zeigt.

Zum zweiten sind durchaus nicht alle Acylperchlorate Friedel-Crafts-inaktiv. Beispielsweise fanden P.F.G.PRAILL und H.BURTON ¹⁷, daß Benzoylperchlorat gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen zwar relativ reaktionsträge ist, Mesitoylperchlorat dagegen sogar ziemlich rasch reagiert. Hier ließen sich die Hypothesen von P.H.GORE und J.M.TEDDER, daß die Acylperchlorate inaktiv sind, nur aufrechterhalten, wenn man für das Benzoylperchlorat zum überwiegenden Teil Acyliumsalzstruktur und für das Mesitoylperchlorat die eines nicht ionischen gemischten Säureanhydrids annimmt. Auf Grund der Beobachtungen von H.P.TREFFERS und L.P. HAMMETT ¹⁸ über das kryoskopische Verhalten der Mesitylencarbonsäure und der Benzoessäure in Schwefelsäure, sollte aber gerade das Mesitoylperchlorat eine größere Ionisationsneigung als das Benzoylperchlorat besitzen. Unter diesen Umständen fehlt der Beweisführung von P.H.GORE und J.M. TEDDER die Überzeugungskraft.

Ein anderes wenig beweiskräftiges Argument für den Adduktmechanismus führt H.C.BROWN ¹⁹ an, indem er aus der Tatsache, daß bei der Acylierung von Toluol nur wenige Prozente des ortho-Isomeren entstehen, den Schluß zieht, daß nicht das sterisch wenig behinderte, lineare Acylium-Ion, sondern ein mehr Raum beanspruchendes Agens den Benzolkern angreift.

In Summa sind die Verhältnisse also noch sehr unklar. Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Doktorarbeit, Versuche darüber anzustellen, inwieweit die beiden zur Diskussion stehenden Reaktionsmechanismen tatsächlich verwirklicht sind.

THEORETISCHER TEIL

I. Friedel-Crafts-Reaktionen mit kristallisierten Lewis-Säure-Carbonsäurechlorid-Verbindungen

1. Versuchsplanung

Die Beobachtung von Denys COOK ²⁰, daß die Lösungen der Acetylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante (wie etwa in Nitrobenzol, $\epsilon = 36.1$) das Acyliumsalz (I) und das Addukt (II) nebeneinander enthalten, während in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante (wie etwa in Chloroform, $\epsilon = 5.05$) nur das Addukt (II) vorliegt, deutet auf die Möglichkeit hin, daß man durch Wahl geeigneter Reaktionsmedien u.U. auch die Struktur der entstehenden kristallisierten Verbindungen bis zu einem gewissen Grade beeinflussen kann. Insbesondere hofften wir wenigstens in einigen Fällen von ein und demselben Säurechlorid in einem Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante das reine Addukt und in einem Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante das reine Acyliumsalz herstellen zu können. Beide Verbindungen sollten dann getrennt der Friedel-Crafts-Reaktion unterworfen werden, um auf diese Weise eine Aussage über die unterschiedliche Reaktivität von Acylium-Ion und Addukt zu ermöglichen.

2. Darstellung und Eigenschaften einiger Carbonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Verbindungen

Als Reaktionsmedium mit niedriger Dielektrizitätskonstante, in dem die Bildung der Addukte begünstigt wird, wählten wir Tetrachlorkohlenstoff ($\epsilon = 2.21$). Da in diesem Solvens von den allgemein gebräuchlichen Lewis-Säuren nur Antimonpentachlorid löslich ist, beschränkten wir uns zunächst auf die Darstellung der Antimonpentachlorid-Verbindungen verschiedener Carbonsäurechloride in Anlehnung an das Verfahren von H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER ²¹.

Reaktionsmedien mit hoher Dielektrizitätskonstante, in denen bevorzugt die Bildung von Acyliumsalz eintritt, sind an sich in großer Zahl bekannt, doch bilden diese selbst mit der Lewis-Säure Komplexverbindungen. Als geeignete Solvenzien wählten wir infolgedessen die Säurechloride selbst, zu denen wir die Lewis-Säuren in entsprechendem Unterschuß hinzugaben.

Ein weiteres Auswahlprinzip ergab sich auf Grund der auch von uns bestätigten Beobachtung von N.O.CALLOWAY und L.D.GREEN²², daß aliphatische Carbonsäurechloride, die an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom Wasserstoff enthalten, unter Friedel-Crafts-Bedingungen nicht nur den Benzolkern substituieren, sondern daß daneben auch Kondensationsreaktionen der entstandenen Ketone erfolgen. Ferner sind nach Angaben von E. ROTHSTEIN und M.A.SABOOR²³ aliphatische Carbonsäurechloride, die keinen α -ständigen Wasserstoff enthalten, wie etwa Pivalinsäurechlorid, gegen Lewis-Säuren instabil und zerfallen nach Zugabe von Aluminiumchlorid unter Bildung von Kohlenmonoxyd, Chlorwasserstoff und eines polymeren Kohlenwasserstoffes.

Für unsere Untersuchungen kamen somit nur die Antimonpentachlorid-Verbindungen aromatischer Säurechloride in Betracht.

Die Ergebnisse der Infrarotuntersuchungen einer Reihe derartiger Aroylchlorid-Antimonpentachlorid-Verbindungen, die einmal in Tetrachlorkohlenstoff und einmal in dem betreffenden Aroylchlorid als Reaktionsmedium gewonnen wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zeigte eine in Tetrachlorkohlenstoff als Reaktionsmedium gewonnene Aroylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung die Absorptionsbande des Acyliumsalzes, so wurde auf ihre Darstellung in dem betreffenden Aroylchlorid als Reaktionsmedium verzichtet, da hiermit bereits feststand, daß die Trennung in Acyliumsalz und Addukt nicht gelingt.

Wie die Tabelle zeigt, entstehen bis auf den einen Fall des p-Toluychlorids nach beiden Verfahren stets identische Produkte, die für unsere Untersuchungen ohne Interesse sind. Aber auch p-Toluychlorid bildet nur in Tetrachlorkohlenstoff eine einheitliche Antimonpentachlorid-Verbindung und zwar das Addukt (im folgenden Substanz A genannt), während in überschüssigem Säurechlorid ein Gemisch von Acyliumsalz und Addukt (Substanz B) entsteht. Immerhin sollte in diesem Fall ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Friedel-Crafts-Reaktionen zeigen, welche der beiden Verbindungen reaktiver ist.

Im übrigen entspricht die bevorzugte Bildung des Acyliumsalzes mit p-Toluychlorid und des Adduktes mit Benzoylchlorid und p-halogensubstituiertem Benzoylchlorid in sofern den allgemeinen theoretischen Vorstellungen, als bei ersterem infolge des elektronenliefernden Effektes der Methylgruppe die Bildung des Acylium-Ions erleichtert und eine Mesomeriestabilisierung im Sinne

Tabelle 1

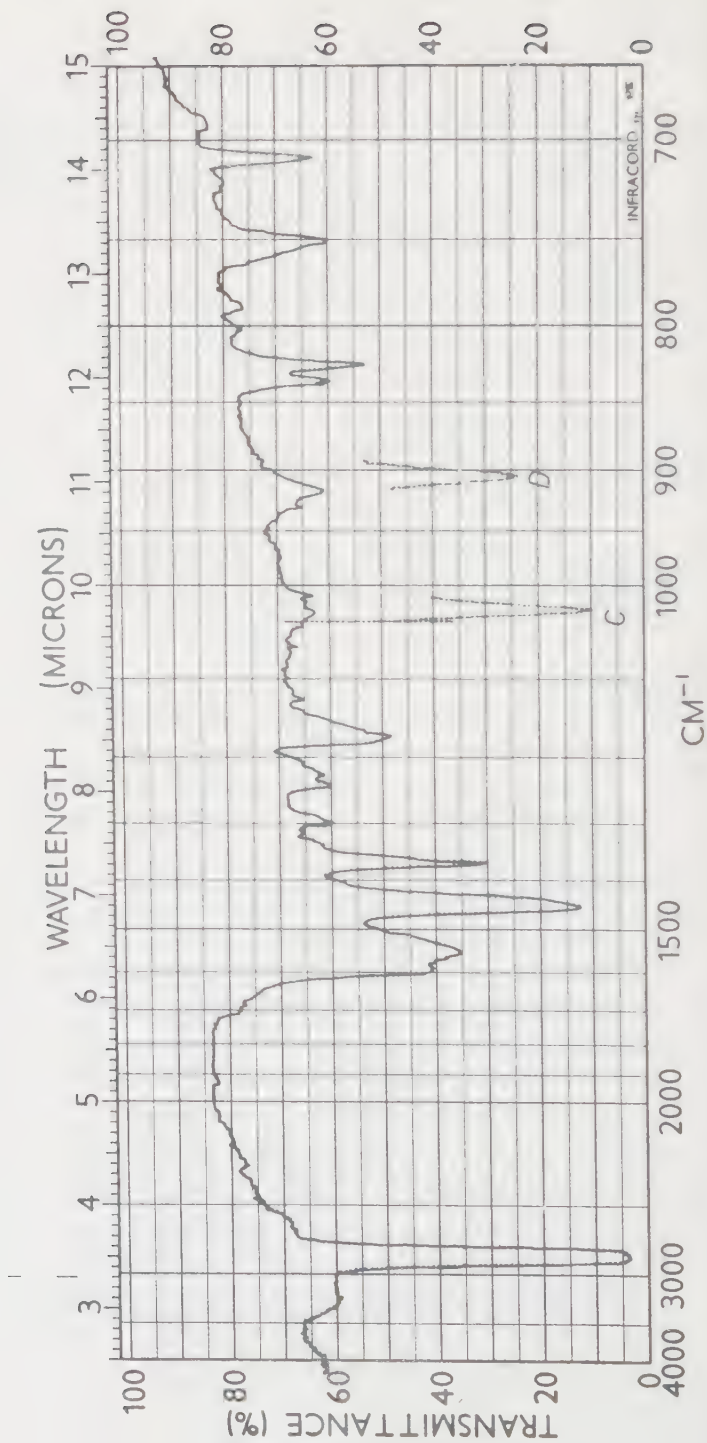
Antimonpentachlorid- Verbindungen der Säurechloride		Absorptionsbanden im Schwingungszahlenbereich		
		ca. 2200 (Acyliumsalz)	ca. 1800 Säurechlorid	ca. 1550 (Addukt)
Benzoyl- chlorid	aus CCl_4	---	---	1560 sehr stark
	aus +)	--- (2200 ?? sehr schwach) Vgl. hierzu ²⁴	---	1560 sehr stark
p-Chlor- benzoyl- chlorid	aus CCl_4	---	---	1570 sehr stark
	aus +)	---	---	1570 sehr stark
m-Chlor- benzoyl- chlorid	aus CCl_4	---	---	1570 sehr stark
	aus +)	---	---	1570 sehr stark
o-Chlor- benzoylchlorid aus CCl_4		2210 stark	---	1570 stark
o-Brombenzoylchlorid aus CCl_4		2210 stark	---	1570 stark
2.4.6-Tribrombenzoyl- chlorid aus CCl_4		2210 stark	---	1570 stark
2.4.6-Trichlorbenzoyl- chlorid aus CCl_4		2210 stark	---	1570 stark
2.4.6-Trimethylbenzoyl- chlorid aus CCl_4		2190 sehr stark	---	1540 schwach
3.4-Dimethylbenzoyl- chlorid aus CCl_4		2200 sehr stark	---	1570 stark
p-Toluy- chlorid	aus CCl_4	---	---	1560 sehr stark
	aus +)	2210 sehr stark	---	1560 stark

+) überschüssigem Säurechlorid als Reaktionsmedium

Infrarot-
Spektrum
Nr. 1

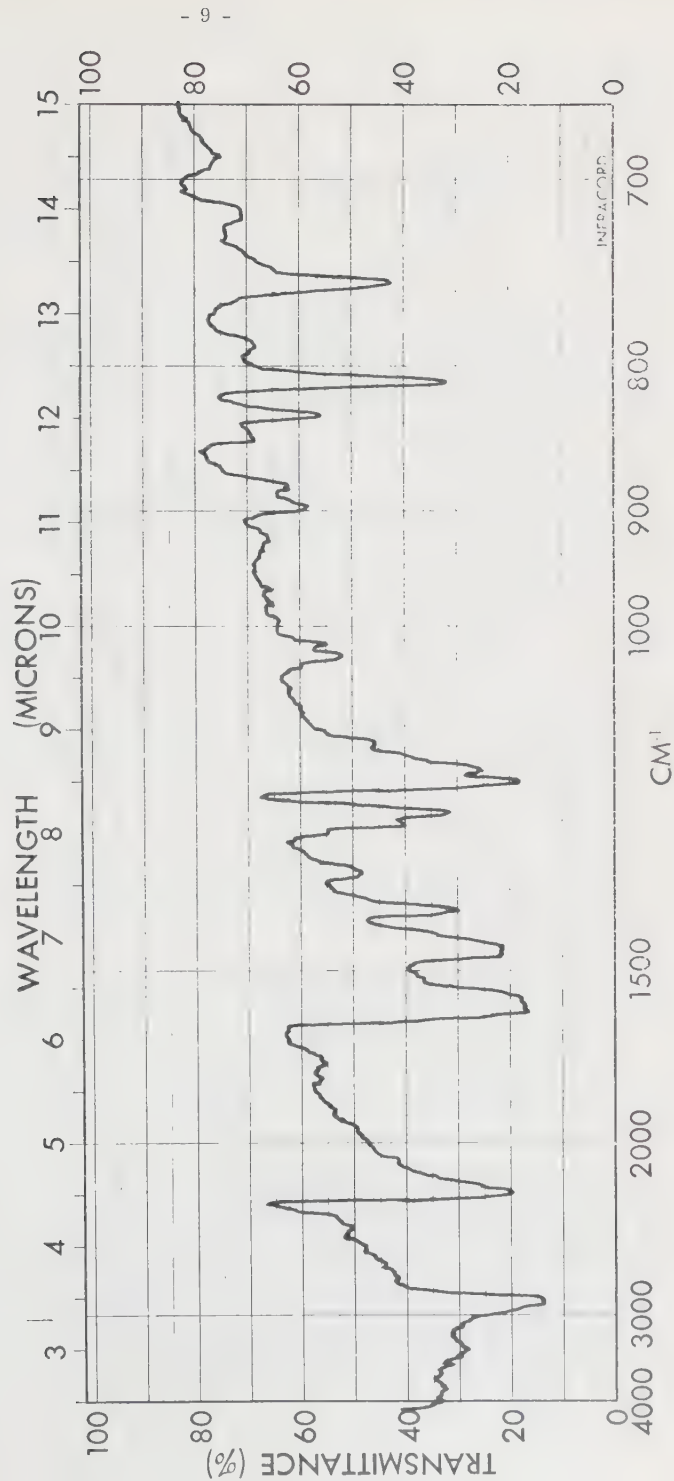
Verbindung A

Vergleichsbanden:
C = 1028 cm^{-1}
D = 906 cm^{-1}



Infrarot-
Spektrum
Nr. 2

Verbindung B

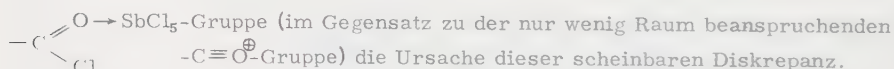


der Formeln IV-V eintritt,



während der elektronenanziehende Effekt der Halogenatome die Bildung des Acylium-Ions erschwert und der energetische Effekt der Mesomerie des Acylium-Ions beim Benzoylchlorid bereits wesentlich geringer und bei halogensubstituierten Benzoylchloriden vollständig zu vernachlässigen ist.

Nicht mit dieser Auffassung vereinbar ist dagegen die bevorzugte Bildung von Acylium-Ionen bei allen ortho-substituierten Säurechloriden. Möglicherweise ist das Auftreten von Pitzerspannungen bei Nachbarstellung von Halogen und der räumlich ausgedehnten



Schließlich wurden vor Ausführung der eigentlichen Friedel-Crafts-Reaktion noch einige Untersuchungen hinsichtlich der Beständigkeit der Verbindung A und B angestellt.

Diese führten zu folgenden Ergebnissen:

- 1) Bei Zimmertemperatur sind beide Verbindungen einige Tage, bei Aufbewahrung im Eisschrank praktisch unbeschränkt haltbar.
- 2) Bei fünfstündigem Erwärmen der Verbindung A auf 40° konnte noch keine Acyliumsalzbildung beobachtet werden.
- 3) Erhitzt man dagegen die Verbindung A einundvierzig Stunden lang auf 65° so erfolgt schwache Acyliumsalzbildung.
- 4) Wird die Verbindung B einundvierzig Stunden lang auf 65° erhitzt, so geht der Acyliumsalzanteil zugunsten des Adduktanteils zurück.

3. Friedel-Crafts-Reaktionen der Verbindungen A und B

Da kein Lösungsmittel für die Verbindungen A und B gefunden werden konnte, das selbst keinerlei Neigung zur Komplexbildung mit Antimonpentachlorid aufweist, mußten die geplanten Friedel-Crafts-Reaktionen in heterogener Phase durchgeführt werden. Zur Vermeidung von Komplikationen arbeiteten wir mit

der zehnmolaren Menge des zu acylierenden aromatischen Kohlenwasserstoffs als Reaktionsmedium. Die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmten wir durch acidimetrische Titration des gasförmig entweichenden Chlorwasserstoffs.

In einem Falle bestätigten wir nach Beendigung der Reaktion durch Isolierung des entstandenen Ketons, daß die Chlorwasserstoffentwicklung tatsächlich im angenommenen Sinne mit einer Ketonbildung verbunden war.

Wie die in Abb. 1 wiedergegebenen Diagramme zeigen, reagieren die Verbindungen A und B stets innerhalb der Fehlergrenze gleich rasch (wenn auch von Kohlenwasserstoff zu Kohlenwasserstoff mit verschiedener Geschwindigkeit).

Ferner konnte gezeigt werden, daß die von uns gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten weitgehend unabhängig von der zufälligen Kristallgröße sind, d.h. wirklich als Meßzahl für die Reaktivitäten der Verbindungen A und B ausgewertet werden dürfen, denn auch nach einer Kristallzerkleinerung durch tagelanges Schütteln der Suspensionen beider Verbindungen in wenig Tetrachlorkohlenstoff mit Glasperlen trat keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ein.

Dieses unerwartete Ergebnis kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Reaktion in beiden Fällen nach dem gleichen Mechanismus verläuft, daß also aus der Struktur der kristallisierten Additionsverbindung nicht auf den Reaktionsmechanismus geschlossen werden darf. Damit ist das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit, der Nachweis, daß der Ionen- und der Addukt-Mechanismus verwirklicht sein können, sowie ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei den beiden möglichen Mechanismen, auf diesem Wege nicht erreichbar.

Dagegen ergeben sich einige interessante Folgerungen hinsichtlich des tatsächlich zugrundeliegenden Mechanismus. Der Befund, daß die Verbindungen A und B gleichschnell reagieren, spricht nämlich für den folgenden Reaktionsablauf: Über die Struktur der beiden Verbindungen A und B wissen wir nur im kristallisierten Zustand einwandfrei Bescheid. Im Augenblick der Solvatation, die ja der eigentlichen Reaktion vorausgehen muß, lagern sich die an der Kristalloberfläche befindlichen Moleküle jedoch gegebenenfalls durch das Reaktionsmedium unmeßbar rasch in die in diesem Solvens stabilere Molekülart um (Acyliumsalz oder Addukt), so daß erst diese solvatisierte Molekülart den Mechanismus diktiert. Da nun aber die als Reaktionspartner verwandten Kohlenwasserstoffe nahezu die gleiche Dielektrizitätskonstante aufweisen wie Tetrachlorkohlenstoff (Toluol 2.44, m-Xylol 2.37, Mesitylen 2.28), dürften die Antimonpenta-

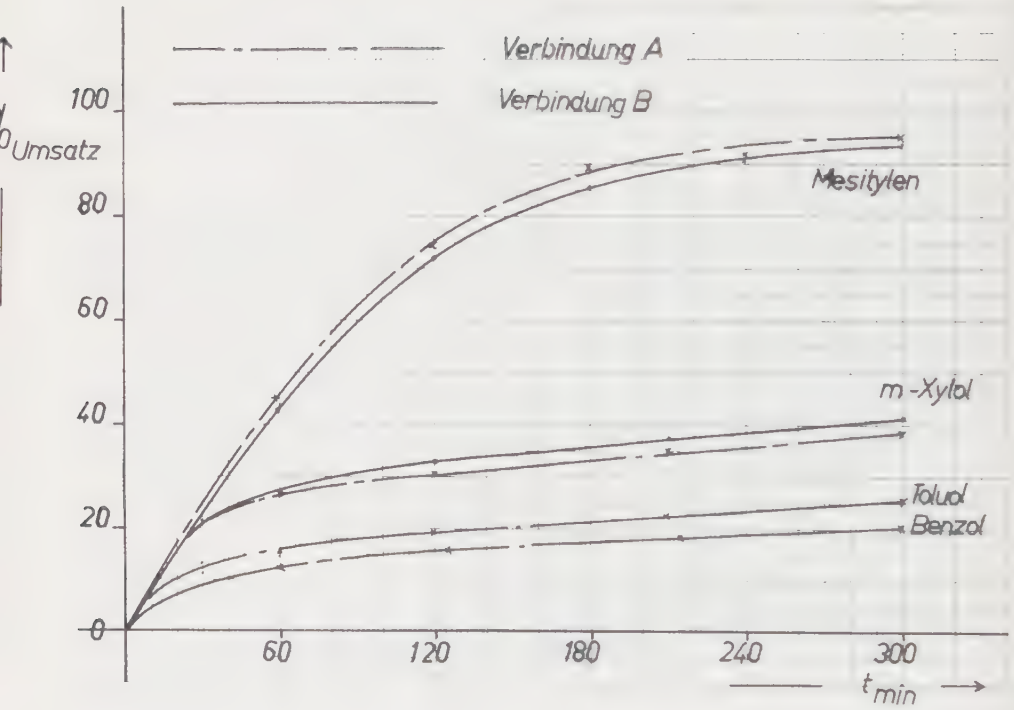


Abb. 1

Zeit-Umsatz-Kurven der Verbindungen A und B mit den Aromaten Benzol, Toluol, m-Xylol und Mesitylen

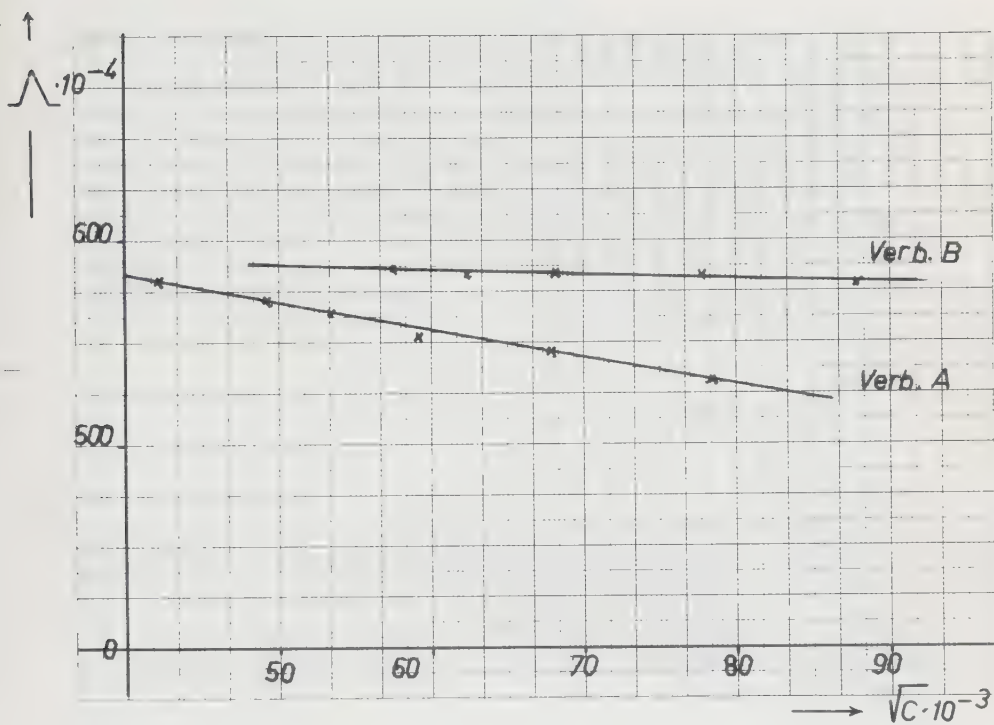


Abb. 2

Leitfähigkeit der Verbindungen A und B in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30°

chlorid-Verbindungen des p-Toluychlorids bei der Solvatation durch aromatische Kohlenwasserstoffe mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch die gleiche Adduktstruktur aufweisen, wie in der aus Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen, kristallisierten Verbindung A. Hier hat also die Substitution mit der gleichen Wahrscheinlichkeit nach dem Adduktmechanismus stattgefunden.

Verwendet man demgegenüber das eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante aufweisende flüssige Schwefeldioxyd ($\epsilon = 13.8$) als Lösungsmittel, so lagern sich bei der Solvatation die Verbindungen A und B in der erwarteten Weise außerordentlich rasch in das Acylium-Ion um und zeigen infolgedessen die gleiche elektrische Leitfähigkeit, die in der Größenordnung starker Elektrolyten liegt.

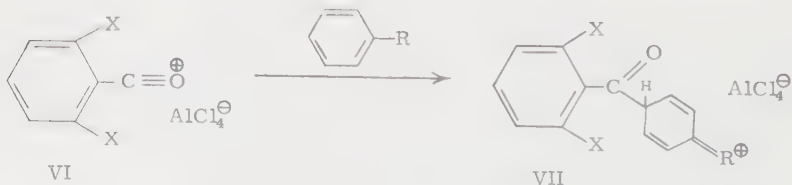
II. Die Untersuchung sterisch gehinderter Friedel-Crafts-Acylierungen

1. Versuchsplanung

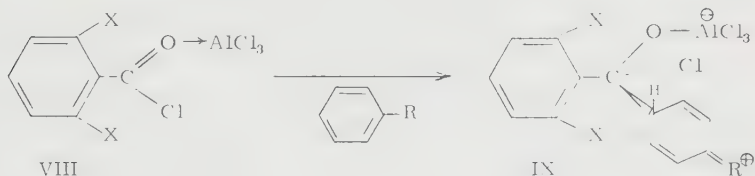
Eine letzte Möglichkeit, zwischen den beiden diskutierten Reaktionsmechanismen zu unterscheiden, sollte auf Grund der folgenden Überlegungen in der Untersuchung sterisch gehinderter Friedel-Crafts-Reaktionen gegeben sein.

Betrachtet man beispielsweise die Additionsverbindungen von o,o'-disubstituierten Benzoylchloriden mit Aluminiumchlorid, so bestehen die folgenden beiden Möglichkeiten:

1) Sie weisen die Acyliumsalzstruktur VI auf. Dann kann die linear gestreckte $-C \equiv O^{\oplus}$ -Gruppe von oben oder von unten her mit der aromatischen Komponente in Reaktion treten. Ferner sollte die bei der Kernacylierung durchlaufene Zwischenstufe VII mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffatom, relativ spannungsarm und damit auch energiearm sein, wenn sich die Substitutionsebene des Aroylkohlenstoffatoms in der angegebenen Weise senkrecht zum Benzolkern einstellt.



2) Es liegt ein Addukt der Struktur VIII vor. Dann ist schon in diesem die Carbonsäurechlorid-Gruppe zwischen den beiden Liganden X derart eingeengt, daß sie sich mehr oder weniger senkrecht zur Ringebene anordnen muß. Dies bedeutet, daß der Angriff der aromatischen Reaktionskomponente, der ja senkrecht zur Cl-C-O-Ebene erfolgt, sterisch durch die Liganden X behindert wird. Zusätzlich sollte die beim Adduktmechanismus durchlaufene Zwischenstufe IX mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoffatom wegen der Zuströmung zahlreicher Atome auf engem Raum eine gewisse Pitzerspannung aufweisen und infolgedessen im Verhältnis zur Zwischenstufe VII des Ionenmechanismus relativ energiereich sein. In diesem Falle ist also im Gegensatz zu oben mit einer u.U. erheblichen sterischen Reaktionsbehinderung zu rechnen.



Damit ist die Versuchsführung gegeben:

Man muß die Aluminiumchlorid-Verbindungen geeigneter o.o'-disubstituierter Benzoylchloride mit einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen zunehmender Sperrigkeit im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion umsetzen und die Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen. Ist die sterische Hinderung gering, so dürfte die Reaktion nach dem Ionenmechanismus verlaufen, während bei starker sterischer Hinderung mit großer Wahrscheinlichkeit der Adduktmechanismus anzutreffen ist.

2. Die Auswahl geeigneter Additionsverbindungen

An die auszuwählenden Additionsverbindungen wurden die folgenden drei Anforderungen gestellt:

1) Die Liganden X sollten annähernd das gleiche Volumen aufweisen, damit Unterschiede in der sterischen Reaktionshinderung ausschließlich durch den

unterschiedlichen Mechanismus bedingt sind.

2) Die Additionsverbindungen sollten in einem Lösungsmittel löslich sein, das als Reaktionsmedium für Friedel-Crafts-Reaktionen dienen kann, denn nur bei homogener Reaktion ist ein exakter Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten möglich.

3) Die auszuwählenden Verbindungen sollten nicht nur in kristallisiertem Zustand, sondern auch in dem für die Messungen zur Anwendung kommenden Lösungsmitteln möglichst einheitlich entweder Acylium- oder Adduktstruktur aufweisen.

Alle drei Voraussetzungen waren bei den Aluminiumchloridverbindungen des Mesitoylchlorids und des 2.4.6-Tribrombenzoylchlorids bestens erfüllt. Beispielsweise sind nach L. PAULING²⁵ die van der Waalsradien der Methylgruppe (2.0 Å) und des Bromatoms (1.95 Å) nahezu gleich groß.

Ferner besitzt die Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung auf Grund von Literaturangaben^{26,27} im festen Zustand zum überwiegenden Teil Acyliumsalzstruktur. Sowohl das Addukt als auch das freie Säurechlorid sind daneben nur in untergeordnetem Maße enthalten. Wie Tabelle 2 zeigt, konnten diese Ergebnisse von uns auch für Lösungen dieser Adduktverbindung in Äthylenchlorid bis auf die hier völlig fehlende Carbonylbande bestätigt werden. Danach liegt hier eine Additionsverbindung vor, die auch in Lösung überwiegend Acyliumsalzstruktur aufweist.

Die Gründe für die starke Ionisierungstendenz der Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung sind die gleichen, die auch zur Bildung des Mesitoylium-Ions bei der Auflösung von Mesitylencarbonsäure in konzentrierter Schwefelsäure führen¹⁸: der elektronenliefernde Effekt der drei Methylgruppen und der sterische Effekt der beiden orthoständigen Methylgruppen erleichtern die Abdissoziation des Chlors, das vom Aluminiumchlorid abgefangen wird.

Die überwiegende Acyliumsalzstruktur und die sterische Begünstigung des Ionenmechanismus gegenüber dem Adduktmechanismus lassen erwarten, daß die Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung nach dem Ionenmechanismus reagiert.

2.4.6-Tribrombenzoylchlorid und Aluminiumchlorid reagieren demgegenüber in Äthylenchlorid als Solvens kaum miteinander. Die ebenfalls in Tabelle 2 angeführten Ergebnisse der Infrarotuntersuchungen in Lösung zeigen, daß neben viel freiem 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid kein Acylium-Ion und nur wenig Addukt vorliegen. Auch tagelanges Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur oder zweistündiges Erwärmen auf 55° führten weder zur Bildung des

Acylium-Ions noch wurde der Anteil an unverändertem Säurechlorid verringert.

Ein anderes interessantes Argument für die Adduktstruktur dieser Verbindung stellt nach G.BADDELEY und D.VOSS²⁸ die Beobachtung dar, daß bei der Zersetzung der 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Aluminiumbromid-Verbindung mit Eiswasser ausschließlich das unveränderte Säurechlorid zurückgewonnen wird, denn im Falle des Vorliegens eines Acyliumsalzes, hätte das Wasser mit dem Acylium-Ion zu freier 2.4.6-Tribrombenzoesäure reagieren müssen. Das nach Abspaltung des Aluminiumbromids aus dem Addukt erhältliche Säurechlorid ist dagegen wasserbeständig.

Tabelle 2

Infrarotabsorption der Mesitoylchlorid- und der
2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Verbindungen

	Absorptionsbande für Schwingungszahlenbereich			
	2430 (Acyliumsalz)	2200	ca. 1800 (Freies Säure- chlorid)	ca. 1500 (Addukt)
Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung im kristallisiertem Zustand ^{26 27}	2425 sehr schwach	2190 sehr stark	1790 mittel- stark	1535 mittel- stark
Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung in Äthylenchlorid-Lösung	2440 sehr schwach	2200 sehr stark	---	1550 mittel- stark
2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung in Äthylenchlorid-Lösung	---	---	1805 sehr stark 1660 stark	1490 schwach

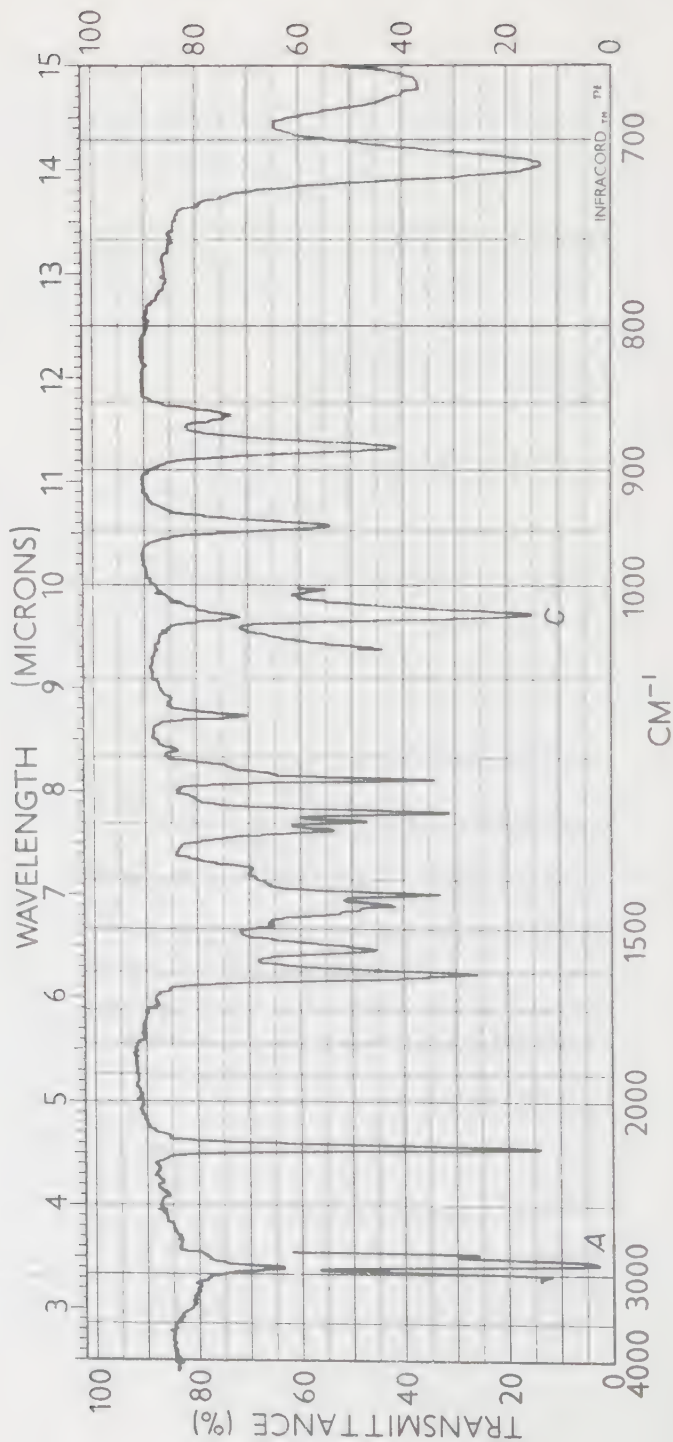
Infrarot-
Spektrum
Nr 3

Mesitylchlorid-
Aluminiumchlorid-
Verbindung in
Äthylenchlorid

Vergleichsbanden:

A = 2924 cm^{-1}

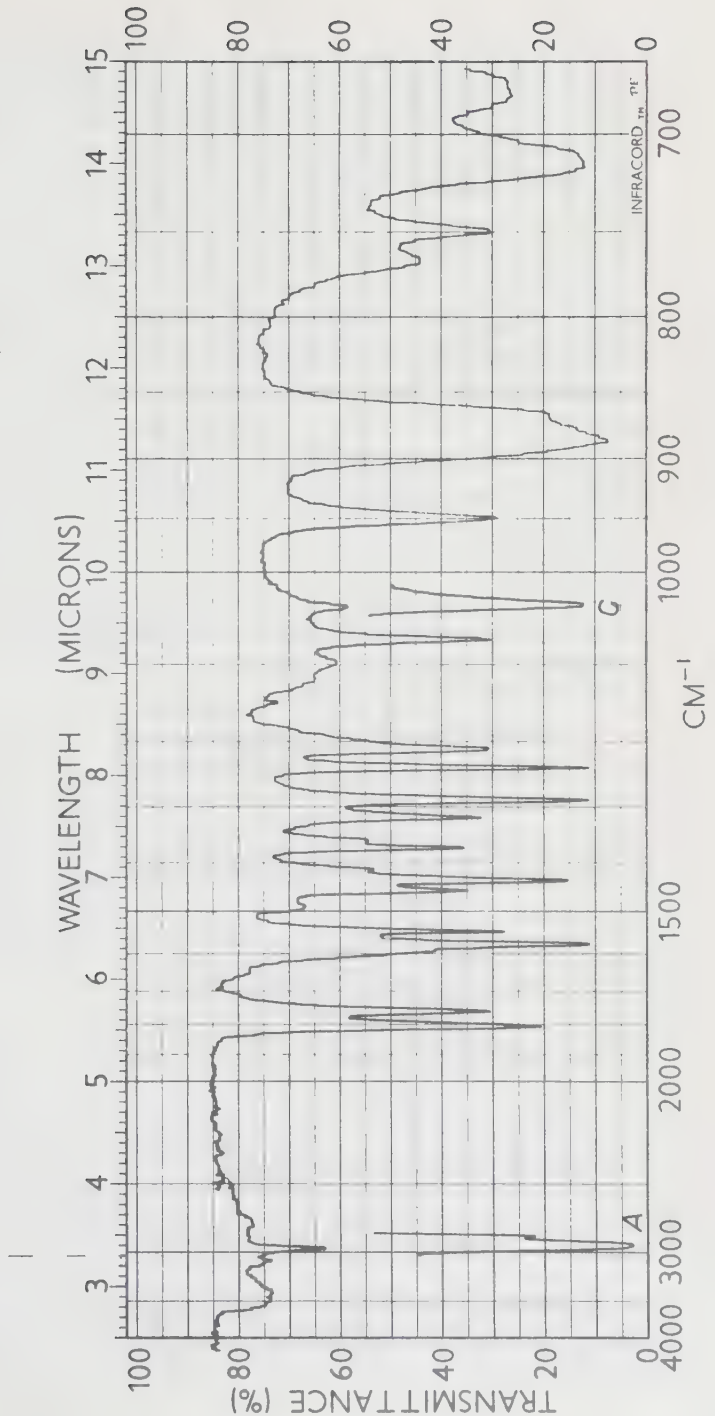
C = 1028 cm^{-1}



Infrarot-
Spektrum
Nr. 4

2.4.6-
Tribrom-
benzoylchlorid-
Aluminiumchlorid-
Verbindung in
Äthylenchlorid

Vergleichsbanden:
A = 2924 cm^{-1}
C = 1028 cm^{-1}



Um schließlich die Gewähr zu haben, daß die Verbindung in Äthylenchlorid-Lösung auch nicht spurenweise in das Acyliumsalz übergeht, wie es G.BADDELEY und D.VOSS²⁸ annehmen, wurde schließlich noch die elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd bestimmt, das mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 14$, polarer als Äthylenchlorid ist und damit die Ionisation begünstigt.

Die gefundene Leitfähigkeit entspricht ziemlich genau der des freien Aluminiumchlorids, während die Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung als Acyliumsalz die Leitfähigkeit starker Elektrolyten besitzt.

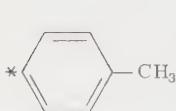
Zusammenfassend ergibt sich somit, daß die 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Verbindung in Lösung keinerlei Tendenz zur Bildung des Acyliumsalzes erkennen läßt.

Theoretisch kann man diesen Befund plausibel dadurch erklären, daß der elektronenanziehende Effekt der drei Bromatome die Abdissoziation des Chlors vom Kohlenstoff erschwert und das Energieniveau des entstehenden Ions relativ hoch zu liegen kommt.

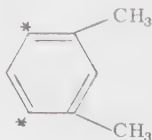
Unter diesen Umständen ist zu erwarten, daß die Friedel-Crafts-Reaktionen mit dieser Additionsverbindung nach dem Adduktmechanismus verlaufen.

3. Die Durchführung der Messungen

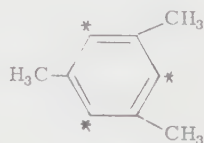
Als aromatische Friedel-Crafts-Komponenten mit zunehmender sterischer Hinderung wählten wir wiederum die Kohlenwasserstoffe Toluol, m-Xylol und Mesitylen. Die Substitution erfolgt jeweils überwiegend an den durch * gekennzeichneten Stellungen, d.h. beim Toluol (X) an der sterisch völlig unbehinderten para-Stellung, beim m-Xylol (XI) an den Stellungen 4 und 6, die zu einer Methylgruppe orthoständig und zur zweiten para-ständig sind, und beim Mesitylen (XII) schließlich an einem der drei von zwei ortho-ständigen Methylgruppen flankierten Ringkohlenstoffatomen.



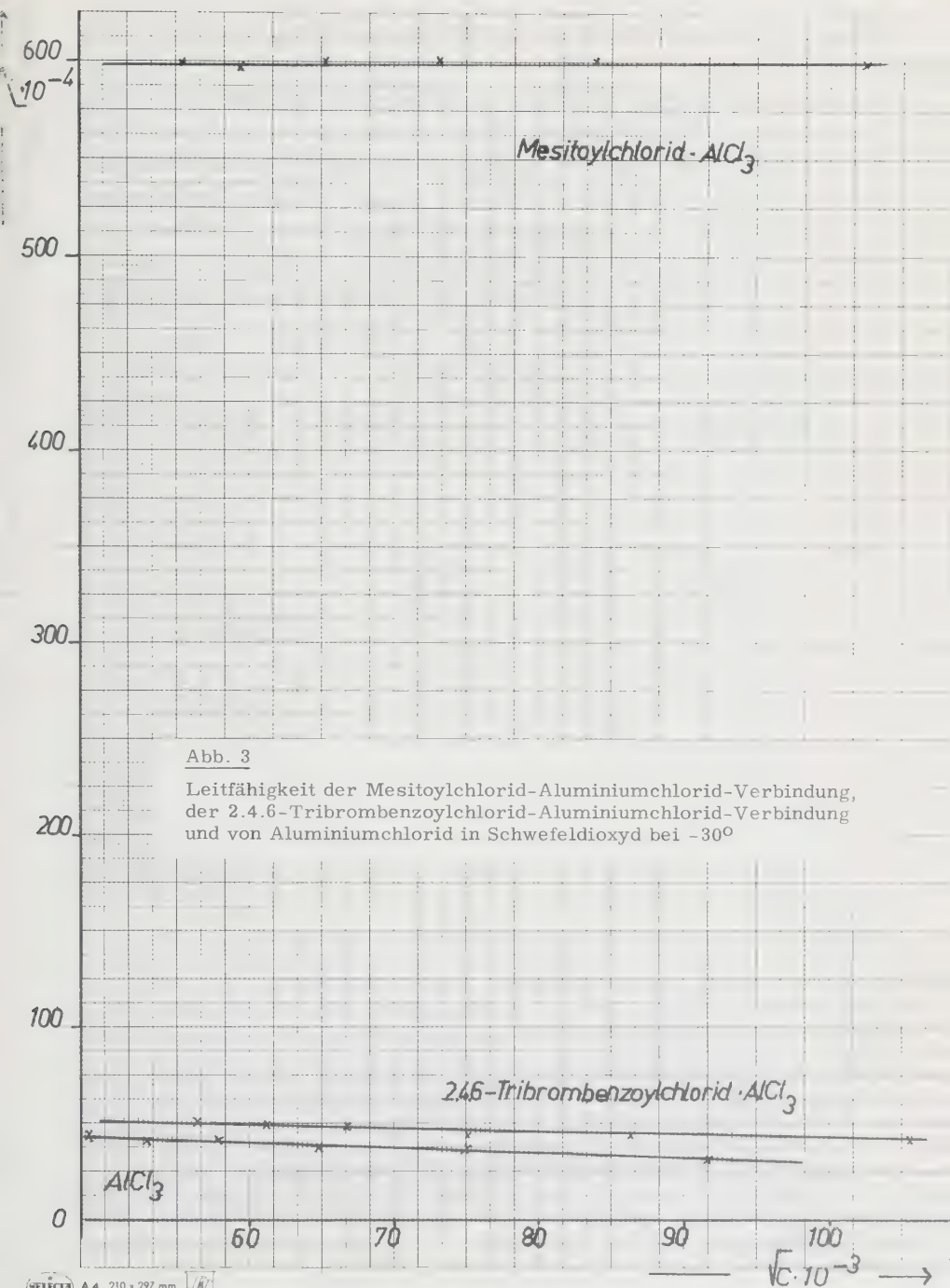
X



XI



XII



Danach sollte sich die Reaktivität der Kohlenwasserstoffe folgendermaßen abstufen:

a) ohne jede sterische Hinderung ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge: X (Aktivierung von nur einem Ringkohlenstoffatom durch nur eine para-ständige Methylgruppe) XI (Aktivierung von zwei Ringkohlenstoffatomen durch je eine ortho- und eine para-ständige Methylgruppe) XII (Aktivierung von drei Ringkohlenstoffatomen durch jeweils zwei ortho- und eine para-ständige Methylgruppe),

b) bei sehr starker sterischer Hinderung eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der gleichen Reihenfolge.

Das Ausmaß, in dem die unter a) angegebene Geschwindigkeitsabstufung in Richtung auf die unter b) gegebene Abstufung gestört wird, gibt somit einen Anhaltspunkt für den Grad der sterischen Behinderung der Friedel-Crafts-Reaktion.

Die beiden oben ausgewählten Aluminiumchlorid-Additionsverbindungen wurden jeweils in Äthylenchloridlösung, also in homogener Phase, mit allen drei Kohlenwasserstoffen umgesetzt und der Reaktionsverlauf wie oben durch Bestimmung des entwickelten Chlorwasserstoffs messend verfolgt.

Ferner arbeiteten wir hier alle Reaktionsmischungen nach der letzten Chlorwasserstoffbestimmung sofort auf, wobei stets die dem entwickelten Chlorwasserstoff äquimolekulare Ketonmenge innerhalb einer Fehlergrenze von 5% isoliert werden konnte. Schließlich wurden bei sämtlichen Messungen die Kohlenwasserstoffe gegenüber der Aluminiumchloridverbindung im genauen Molverhältnis 10:1 eingesetzt, um für die an sich bimolekulare Umsetzung den Reaktionsverlauf pseudomonomolekular zu gestalten; denn nur bei tatsächlicher Erfüllung der geforderten Reaktionskinetik können eindeutige Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden.

Die Nachprüfung des pseudomonomolekularen Reaktionsverlaufs und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (k) geschieht in der üblichen Weise auf graphischem Wege durch Eintragung der noch nicht freigesetzten Chlorwasserstoffmenge (a-x, wenn a die gesamte erwartete Chlorwasserstoffmenge und x die titrimetrisch erfaßte, freigesetzte Menge bedeuten) gegen die Reaktionszeit t (in Minuten) in ein $\lg(a-x)$ -Diagramm. Wie Abb. 6, 7 zeigen, sind die erhaltenen Geschwindigkeitskurven innerhalb der Fehlergrenze geradlinig, wie es für eine monomolekulare Reaktion auf Grund der Gleichung

$$\lg(a-x) = -k' \cdot t \quad (\text{für } k' = 2.3 \cdot \lg a \cdot k)$$

von der Theorie gefordert wird.

Die bei diesen Versuchen erzielten Ergebnisse lassen sich zu den folgenden zwei Punkten zusammenfassen:

1) Die Aluminiumchloridverbindung des Mesitoylchlorids ist wesentlich reaktionsträger als die des 2.4.6-Tribrombenzoylchlorids. Bei der ersteren mußten infolgedessen die Reaktionsgeschwindigkeiten bei $+30^0$, bei der letzteren bei -30^0 bestimmt werden.

2) Das für den Nachweis der sterischen Hinderung wichtige Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die drei untersuchten Kohlenwasserstoffe ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Friedel-Crafts-Reaktion von Toluol, m-Xylol und Mesitylen mit der Mesitoylchlorid- und der 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung

	$\frac{k_{\text{Toluol}}}{k_{\text{Toluol}}}$	$\frac{k_{\text{m-Xylol}}}{k_{\text{Toluol}}}$	$\frac{k_{\text{Mesitylen}}}{k_{\text{Toluol}}}$
Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung	1.0	4.8	2.0
2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung	1.0	0.9	0.8

4. Diskussion der Ergebnisse

Die in Tabelle drei zusammengestellten Versuchsergebnisse lassen klar erkennen, daß die Reaktionen der Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung eine geringere sterische Behinderung erfahren als die der 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Verbindung, denn im ersteren Fall reagiert nur das Mesitylen unerwartet langsam, im letzteren Fall daneben auch das m-Xylol, so daß die für die sterisch stark behinderte Reaktion erwartete Geschwindigkeitsabstufung beobachtet wird. In Übereinstimmung mit der Struktur beider Aluminiumchloridverbindungen in dem gleichen Lösungsmittel, kann man diese

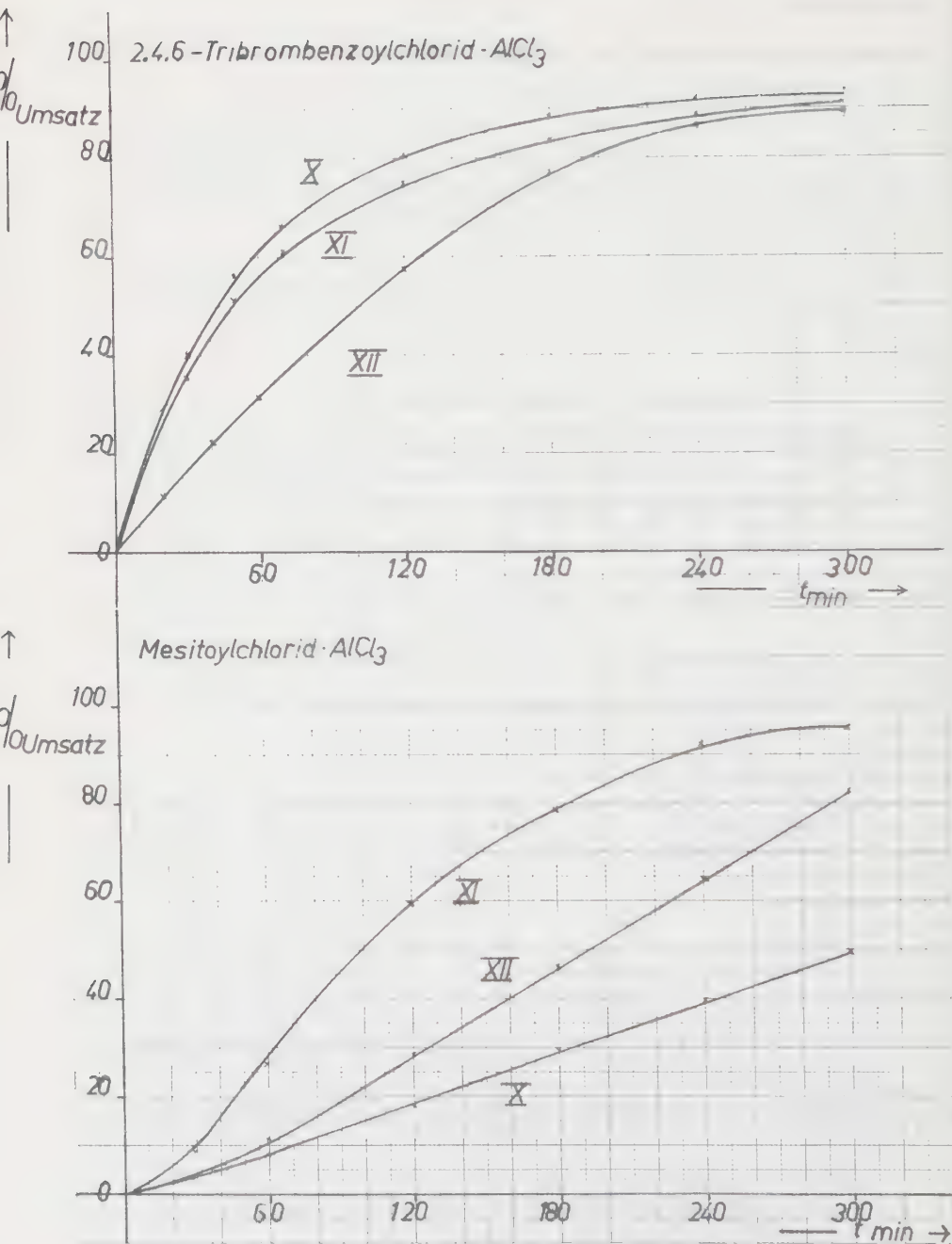


Abb. 4 und 5

Zeit-Umsatz-Kurven der 2,4,6-Tribromobenzoylchlorid-Aluminiumchlorid- und der Mesitylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindungen

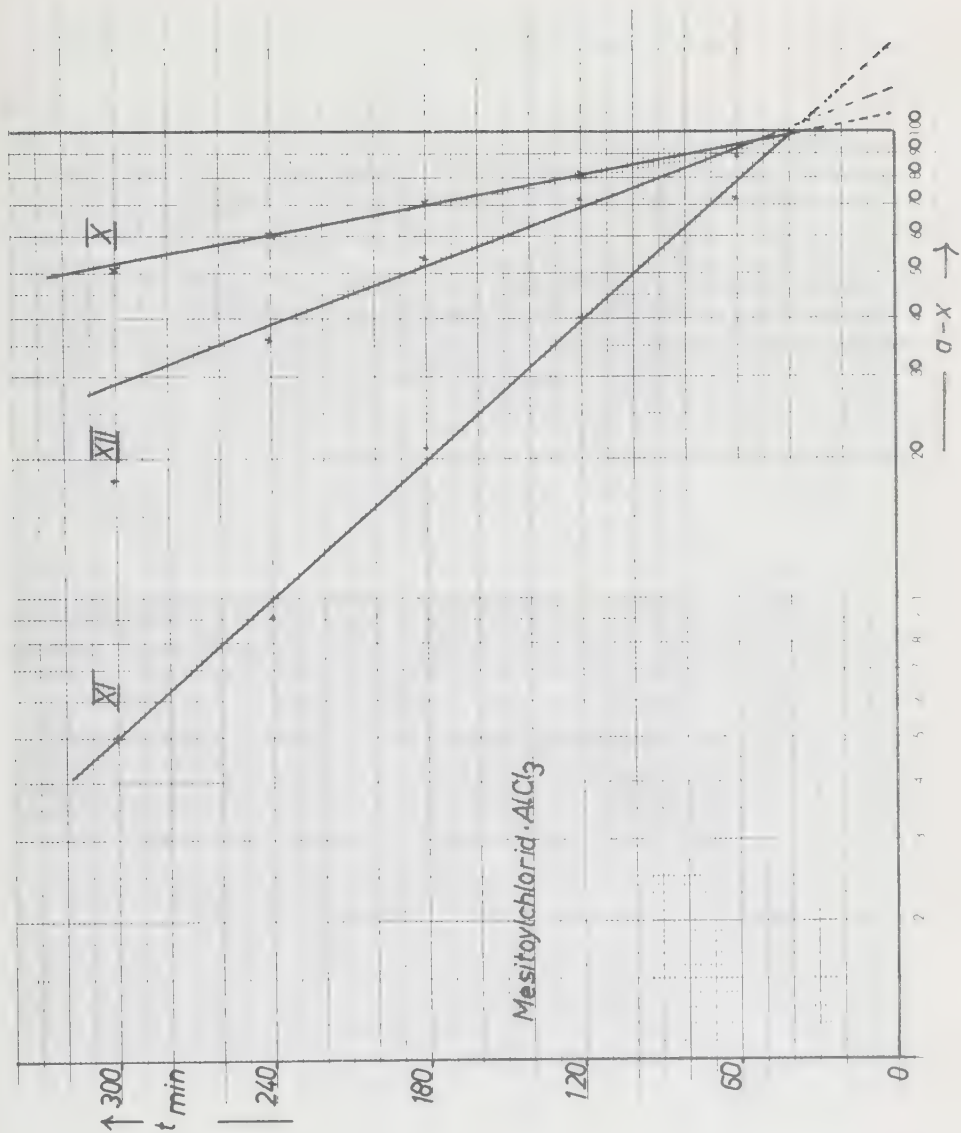


Abb. 6

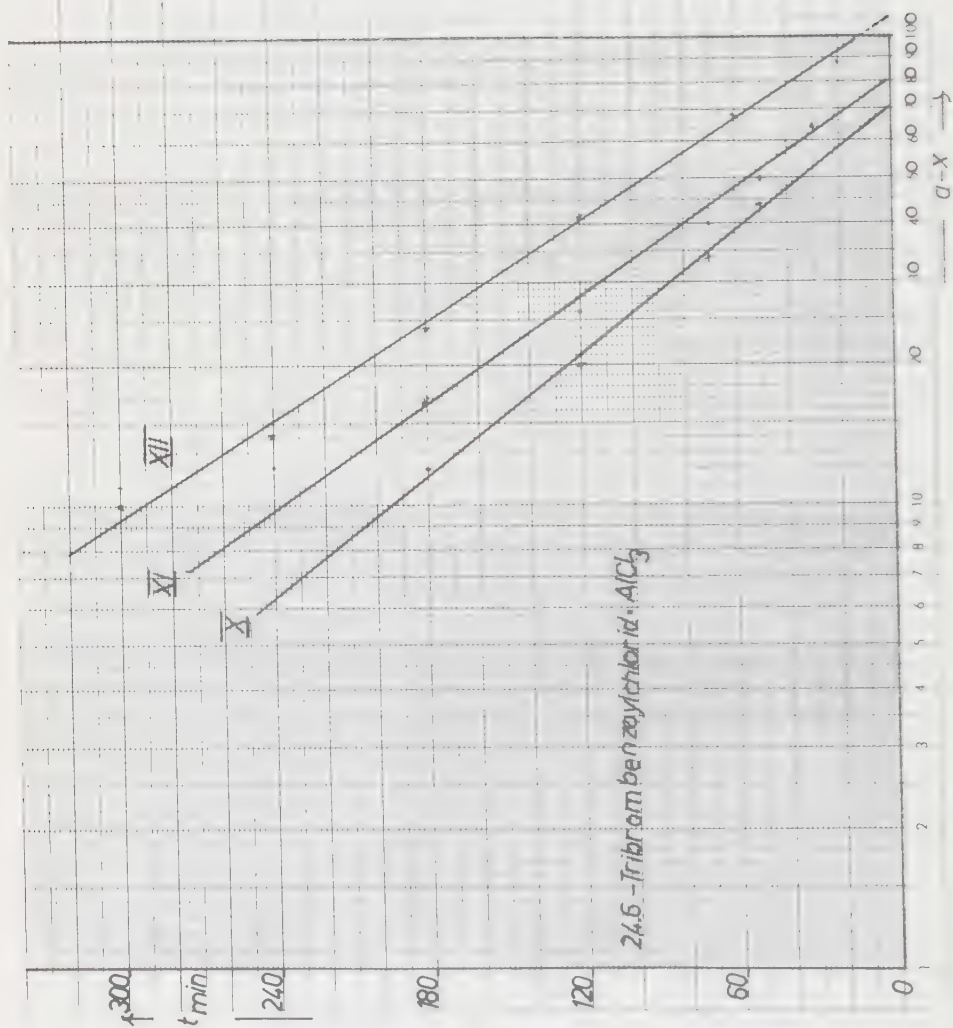


Abb. 7

Geschwindigkeitsabstufung nur dahingehend deuten, daß die Mesitoylchlorid-Verbindung nach dem Ionenmechanismus reagiert und die 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Verbindung nach dem Adduktmechanismus.

Damit ist erstmals ein eindeutiger experimenteller Hinweis dafür gegeben, daß beide Mechanismen verwirklicht sein können. Jedoch läßt sich vorläufig die weitere Möglichkeit nicht ausschließen, daß Übergänge zwischen beiden Mechanismen existieren, die in dem einen Falle mehr dem Ionenmechanismus und im anderen Falle mehr dem Adduktmechanismus angenähert sind.

Aus der Reaktivität der beiden Verbindungen kann jedoch nicht geschlossen werden, daß Addukte der Struktur II mit einer $C=O^{\oplus}$ -Doppelbindung reaktiver sind als Acylium-Ionen mit einer $C\equiv O^{\oplus}$ -Dreifachbindung. In der 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Verbindung wird nämlich die $C=O^{\oplus}$ -Gruppe durch den elektronenanziehenden Effekt der drei Bromatome aktiviert, während im Mesitoylium-Ion die $C\equiv O^{\oplus}$ -Gruppe durch den elektronenliefernden Effekt der drei Methylgruppen deaktiviert wird, wobei im letzteren Fall der Effekt wegen des Fortfalls der sterischen Mesomeriehinderung besonders wirksam ist.

Nach dem augenblicklichen Stand der Dinge lassen sich die beobachteten Verhältnisse am besten durch die folgende Arbeitshypothese deuten:

Die freien Acylium-Ionen sind an sich die stärksten Acylierungsmittel, ihr Energieniveau liegt jedoch so hoch, daß normalerweise stattdessen die energieärmeren Addukte entstehen, so daß die Acylierung nach dem Adduktmechanismus erfolgt. Nur wenn die Möglichkeit zur Mesomeriestabilisierung besteht, werden die Acylium-Ionen gebildet. Diese Mesomeriestabilisierung setzt gleichzeitig die Reaktivität der Acylium-Ionen so stark herab, daß jetzt der Ionenmechanismus mit dem Adduktmechanismus konkurrieren kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Friedel-Crafts-Reaktionen mit kristallisierten Lewis-Säure-Carbonsäurechlorid-Verbindungen

1. Darstellung der Säurechlorid-Antimonpentachlorid-Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff als Reaktionsmedium

In eine 100 ccm trockenen Tetrachlorkohlenstoff enthaltende, auf -10 bis -15° gekühlten Falle, in die ständig ein trockener Stickstoffstrom eingeleitet wird, werden 20 ccm (= 156 mMol) Antimonpentachlorid mittels einer Fortuna-Pipette eingetropfelt. Anschließend fügt man die dem Antimonpentachlorid äquimolekulare Menge Säurechlorid, das vorher mindestens dreimal fraktioniert destilliert wurde, unter Rühren so langsam hinzu, daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über $+10^{\circ}$ ansteigt. (Gesamtdauer: 20 bis 30 Minuten). Der entstehende Niederschlag wird unter völligem Feuchtigkeitsausschluß (Stickstoffatmosphäre) anschließend abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und noch auf der Nutsche im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Nach diesem Verfahren wurden die Antimonpentachlorid-Verbindungen folgender Säurechloride dargestellt: Benzoylchlorid, p-Chlorbenzoylchlorid, m-Chlorbenzoylchlorid, o-Chlorbenzoylchlorid, o-Brombenzoylchlorid, 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid, 2.4.6-Trichlorbenzoylchlorid, 2.4.6-Trimethylbenzoylchlorid, 3.4-Trimethylbenzoylchlorid und p-Toluyllchlorid. Die p-Toluyllchlorid-Antimonpentachlorid-Verbindung (Substanz A) besteht aus grünstichig-gelben, sehr feinen Nadeln. Sie ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und nur unter Stickstoff und im Eisschrank unbeschränkt haltbar. Nach tagelangem Schütteln einer Suspension dieser Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff zusammen mit Glasperlen verschwindet infolge der Kristallzerkleinerung die gelbliche Farbe vollkommen.

2. Darstellung der Säurechlorid-Antimonpentachlorid-Verbindungen in überschüssigem Säurechlorid als Reaktionsmedium

In einer auf -10 bis -15° gekühlten Falle werden unter Einleiten von trockenem Stickstoff 100 ccm Säurechlorid vorgelegt. Unter Rühren mit einem Thermometer werden 20 ccm (= 156 mMol) Antimonpentachlorid innerhalb 20 Minuten so langsam hinzutropft, daß die Reaktionstemperatur nicht über 25° ansteigt.

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1. angegeben. Als Säurechloride wurden eingesetzt: Benzoylchlorid, p-Chlorbenzoylchlorid, m-Chlorbenzoylchlorid und p-Toluyllchlorid.

Die p-Toluyllchlorid-Antimonpentachlorid-Verbindung bildet weiße, schwach gelbstichige Nadeln und muß ebenfalls unter Stickstoff aufbewahrt werden.

3. Zur Durchführung der Infrarotmessungen

Die Infrarotspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen aufgenommen. Um die Aufnahme unter völligem Feuchtigkeitsausschluß durchführen zu können, wird die feste Säurechlorid-Antimonpentachlorid-Verbindung mit wenig Nujol zu einem Brei zerrieben und dieser auf die Kochsalzplatten aufgetragen.

4. Zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen

Die im folgenden beschriebenen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit Hilfe einer platiniierten Platin-Tauchelektrode in Verbindung mit einem Meßgerät Typ LBR der WISSENSCHAFTLICHEN-TECHNISCHEN-WERKSTÄTTEN Weilheim durchgeführt. Als Lösungsmittel verwendeten wir vor der Verflüssigung getrocknetes Schwefeldioxyd, dessen Eigenleitfähigkeit vor jeder Meßreihe neu bestimmt wurde. Die Meßtemperatur betrug stets -30° .

In den folgenden Tabellen, in denen die Meßergebnisse wiedergegeben sind, bedeuten:

V	=	Lösungsvolumen in ccm
c	=	Konzentration in Mol/Liter
1/R	=	reziproker Widerstand der Lösung in Ohm
1/R _O	=	" " des Schwefeldioxyds in Ohm
k	=	spezifische Leitfähigkeit der Lösung in Ohm ⁻¹ cm ⁻¹
k _O	=	" " des Schwefeldioxyds in Ohm ⁻¹ cm ⁻¹
K	=	Widerstandskapazität der Meßzelle (561·10 ⁻³ bzw. 507·10 ⁻³ cm ⁻¹)
Λ	=	molare Leitfähigkeit ((k-k _O)/c) in Ohm ⁻¹ cm ⁻¹ Mol ⁻¹

Tabelle 4

Leitfähigkeit der Verbindung A

V	c	$\sqrt{c}$	1/R	k	Λ
	10^{-4}	10^{-2}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-4}
100	61.7	7.85	58.8	3320	535
150	41.2	6.43	40.0	2240	546
200	30.9	5.56	30.5	1720	554
250	24.7	4.97	25.0	1400	567
300	20.6	4.55	21.0	1180	573
350	17.7	4.21	18.4	1030	582

Einw.: 279.9 mg (= 0.617 mMol)

K = $561 \cdot 10^{-3}$

$1/R_0 = 6 \cdot 10^{-7}$

$k_0 = 3 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5

Leitfähigkeit der Verbindung B

V	c	$\sqrt{c}$	1/R	k	Λ
	10^{-4}	10^{-2}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-4}
100	115.5	10.73	118	6630	575
150	77.1	8.80	80	4490	581
200	57.7	7.60	60	3370	584
250	46.2	6.80	48	2700	585
300	38.5	6.21	40	2250	585
350	33.0	5.73	34.5	1970	587

Einw.: 523.9 mg (= 1.155 mMol)

K = $561 \cdot 10^{-3}$

$1/R_0 = 6 \cdot 10^{-7}$

$k_0 = 3 \cdot 10^{-7}$

5. Friedel-Crafts-Reaktionen der Verbindungen A und B

In einen mit NS-29-Schliffhülse versehenen Dreihalskolben füllt man nach Durchspülung mit trockenem Stickstoff 15-20 g der Verbindung A oder B aus ihren mit NS 29 Schliffkernen versehenen Aufbewahrungsgefäßen feuchtigkeitsfrei ein, und verbindet (immer noch unter strengem Feuchtigkeitsausschluß) die drei Anschlüsse mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler. Ferner wird der Tropftrichter, der zum Einfließenlassen des zuacylierenden aromatischen Kohlenwasserstoffes dient, mit einem Gaszuführungsrohr und der obere Ansatz des Rückflußkühlers mit einem Gasableitungsrohr verbunden, um den bei der Reaktion entstehenden gasförmigen Chlorwasserstoff mit einem Stickstoffstrom hinausspülen zu können. Der austretende chlorwasserstoffhaltige Gasstrom kann mit Hilfe eines Dreiweghahnes ohne Versuchsunterbrechung in jeweils eine von zwei mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflaschen geleitet werden.

Für die Messungen wird die Apparatur in einen Thermostaten von 40° getaucht und der ebenfalls auf 40° erwärmte Kohlenwasserstoff hinzugegeben. In entsprechenden Zeitabständen wechselt man die Stellung des Dreiweghahnes, um in der abgeschalteten Waschflasche den vom Wasser absorbierten Chlorwasserstoff mit 1n Natronlauge titrieren zu können.

Die eingesetzten, scharf getrockneten und zuvor fraktioniert destillierten Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, m-Xylol und Mesitylen wurden Gaschromatographisch auf ihre Reinheit geprüft.

a) Benzol als aromatische Reaktionskomponente

Verbindung A

Einw.: 17.4 g (= 38.5 mMol)

102.5 ccm (= 30·38.5 mMol) Benzol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	0.3	ccm 1n NaOH verbr.	=	0.8 % Umsatz
30 "	± 3.6	"	=	9.4 % "
60 "	± 4.9	"	=	12.7 % "
125 "	± 6.15	"	=	16.0 % "
225 "	± 7.3	"	=	18.9 % "
300 "	± 7.85	"	=	20.2 % "

Verbindung B

Einw.: 16.8 g (= 37.1 mMol)

99 ccm (= 30·37.1 mMol) Benzol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	0.45 ccm	1n NaOH	verbr.	=	1.2 %	Umsatz
30 "	: 3.5 "	"	"	=	9.5 %	"
60 "	: 4.6 "	"	"	=	12.4 %	"
125 "	: 5.85 "	"	"	=	15.8 %	"
225 "	: 6.9 "	"	"	=	18.6 %	"
300 "	: 7.45 "	"	"	=	20.1 %	"

b) Toluol als aromatische Reaktionskomponente

Verbindung A

Einwaage: 22.3 g (= 49.6 mMol)

79 ccm (= 15 (!)·49.6 mMol) Toluol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	1.5 ccm	1n NaOH	verbr.	=	3.0 %	Umsatz
30 "	: 5.6 "	"	"	=	11.3 %	"
60 "	: 8.0 "	"	"	=	16.2 %	"
120 "	: 9.4 "	"	"	=	19.0 %	"
210 "	: 11.15 "	"	"	=	22.5 %	"
300 "	: 12.6 "	"	"	=	25.5 %	"

Verbindung B

Einwaage: 20.9 g (= 46.0 mMol)

73 ccm (= 15 (!)·46.0 mMol) Toluol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	1.75 ccm	1n NaOH	verbr.	=	3.8 %	Umsatz
30 "	: 6.1 "	"	"	=	13.3 %	"
60 "	: 7.2 "	"	"	=	15.7 %	"
120 "	: 8.9 "	"	"	=	19.4 %	"
210 "	: 10.5 "	"	"	=	22.8 %	"
300 "	: 11.7 "	"	"	=	25.5 %	"

c) m-Xylol als aromatische Reaktionskomponente

Verbindung A

Einwaage: 15.2 g (= 33.6 mMol)

61.6 ccm (= 15 (!) · 33.6 mMol) m-Xylol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	2.35 ccm 1n NaOH verbr.	=	7.0 % Umsatz
30 "	: 7.15 "	"	= 21.3 % "
60 "	: 8.85 "	"	= 25.3 % "
120 "	: 10.3 "	"	= 30.6 % "
210 "	: 11.8 "	"	= 35.2 % "
300 "	: 12.9 "	"	= 39.5 % "

Verbindung B

Einwaage: 19.7 g (= 43.5 mMol)

96.5 ccm (= 25 (!) · 43.5 mMol) m-Xylol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	4.1 ccm 1n NaOH verbr.	=	9.4 % Umsatz
30 "	: 9.4 "	"	= 21.6 % "
60 "	: 11.7 "	"	= 26.9 % "
120 "	: 14.3 "	"	= 32.9 % "
210 "	: 16.45 "	"	= 37.8 % "
300 "	: 17.8 "	"	= 41.0 % "

d) Mesitylen als aromatische Reaktionskomponente

Verbindung A

Einwaage: 12.80 g (= 28.2 mMol)

39.2 ccm (= 10 · 28.2 mMol) Mesitylen

Nach einer Reaktionszeit von

20 min:	6.4	ccm 1n NaOH verbr.	=	22.7 % Umsatz
40 "	: 9.6	" "	=	34.1 % "
60 "	: 12.75	" "	=	45.2 % "
120 "	: 21.05	" "	=	74.6 % "
240 "	: 26.3	" "	=	92.9 % "
300 "	: 27.2	" "	=	96.4 % "

Verbindung B

Einw.: 13.34 g (= 30.9 mMol)

43.0 ccm (= 10·30.9 mMol) Mesitylen

Nach einer Reaktionszeit von

20 min:	6.0	ccm 1n NaOH verbr.	=	19.4 % Umsatz
40 "	: 9.9	" "	=	32.1 % "
60 "	: 13.3	" "	=	43.0 % "
120 "	: 22.4	" "	=	72.5 % "
180 "	: 26.6	" "	=	86.0 % "
240 "	: 28.1	" "	=	91.8 % "
300 "	: 29.6	" "	=	95.0 % "

c) Gravimetrische Bestimmung des synthetisierten Ketons

Im Falle der Friedel-Crafts-Reaktion der Verbindung A mit Toluol wurde der aus der Chlorwasserstoffentwicklung ermittelte Umsatzgrad durch Bestimmung des entstandenen p.p'-Dimethylbenzophenons nachgeprüft. Hierbei entstanden aus 50.4 g (= 111.0 mMol) der Verbindung A und 177 ccm (= 15·111.0 mMol) Toluol bei einer Reaktionstemperatur von +75° und nach einer Reaktionszeit von 180 Minuten 79.0 mMol Chlorwasserstoff, einem Umsatz von 71.1 % entsprechend.

Demgegenüber gingen bei der Destillation der Reaktionsprodukte bei 155-165°/ 1 mm Torr 14.62 g = 69.5 mMol des Rohketons über, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 46° schmolz (Lit.Schmp. 47-48°).

II. Die Untersuchung sterisch gehinderter Friedel-Crafts-Acylierungen

1. Zur Gewinnung von reinstem Aluminiumchlorid

Die im "Brauer" ²⁹ beschriebene Apparatur wurde durch Anschmelzen eines NS-29-Kernes verbessert, so daß das sublimierte Aluminiumchlorid unter Luftausschluß direkt in eine Falle mit einer NS-29-Hülse übergeführt werden konnte.

Das erste Mal wurde das Aluminiumchlorid im Chlorwasserstoffstrom bei einer maximalen Rohrtemperatur von 170° sublimiert und anschließend noch zwei- bis drei weitere Sublimationen im Stickstoffstrom bei einer maximalen Temperatur von 145° vorgenommen.

2. Neues Verfahren zur Darstellung der Mesitylencarbonsäure

Eine gegenüber den Literaturangaben ³⁰ wesentlich vereinfachte Darstellung größerer Mengen von Mesitylencarbonsäure gelang durch Umsetzen von Mesitylen mit Oxalylchlorid nach Friedel-Crafts: In einen 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und einem durch ein Calciumchloridrohr abgeschlossenen Rückflußkühler versehen ist, wird unter starkem Rühren zu einer Mischung von 75 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff, 34 ccm (= 50 g = 0.40 Mol) Oxalylchlorid und 60 g (= 0.45 Mol) käuflichem Aluminiumchlorid bei einer Innentemperatur von -10 bis -15° innerhalb 90 Minuten eine Mischung aus 55 ccm (= 0.40 Mol) Mesitylen und 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff hinzugetropft. Die Reaktion, die mit dem Auftreten einer intensiven Rotfärbung und mäßiger Gasentwicklung verbunden ist, wird nach weiterem dreistündigem Rühren und unter allmählichem Erwärmen auf Zimmertemperatur (über Nacht) beendet durch Zersetzung mit halbkonzentrierter Salzsäure bei -30 bis -40°. Hierbei fällt die rohe Mesitylencarbonsäure als grünlich-gelbe, hochviskose Masse an, die auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und gründlich mit Wasser nachgespült wird. Sie lieferte nach zweimaligem Lösen in warmer Kalilauge und Wiederausfällen mit 2n Salzsäure 41 g (= 63 % d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 150-152°. Lit.Schmp. 151-152.5°.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.20)	Ber.:	C	73.15	H	7.37
	Gef.:	C	73.44	H	7.58

Wegen der nahezu völligen Unlöslichkeit der Mesitylencarbonsäure in Tetrachlorkohlenstoff vereinfacht dessen Verwendung als Reaktionsmedium anstelle

des sonst für Friedel-Crafts-Reaktionen gebräuchlichen Schwefelkohlenstoffs die Isolierung der Säure wesentlich.

3. Die Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung

a) Darstellung

In einen stickstoffgespülten 250-ccm-Dreihalskolben werden 2-5 g des nach 1. gewonnenen reinsten Aluminiumchlorids eingewogen und die äquimolekulare Menge Mesitoylchlorid, gelöst im 4,25fachen Volumen Äthylenchlorid, hinzugegeben. Anschließend versieht man den Kolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und einem mit einem Calciumchloridrohr abgeschlossenen Rückflußkühler und rührt mit einem langsam durchperlenden Stickstoffstrom, bis eine vollkommen klare, hellgelbe Lösung der Verbindung in Äthylenchlorid vorliegt. Dies nimmt je nach Korngröße des Aluminiumchlorids ein bis zwei Stunden in Anspruch.

b) Durchführung der Friedel-Crafts-Reaktionen

Die Messungen erfolgten analog dem für die Verbindungen A und B beschriebenen Verfahren. Die Thermostatentemperatur betrug $+30^{\circ}$. Die aromatische Reaktionskomponente wurde stets in zehnmolarer Menge eingesetzt.

c) Gravimetrische Bestimmung der Ketonausbeute

Die gelbe bis rote Reaktionslösung wurde unmittelbar nach der letzten Chlorwasserstoffbestimmung mit Methanol zersetzt. Hierbei entstand nach anfänglicher Trübung eine klare Lösung, die in einem Weithals-Erlenmeyerkolben durch Zugabe von festem Ätznatron stark alkalisch gemacht, mit destilliertem Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und schließlich dreimal mit Wasser weitgehend eingedampft wurde. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur fiel das rohe Keton aus, das mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Dieses Rohketon wurde dann aus Methanol bis zur Analysenreinheit umkristallisiert.

d) Meßwerte

Toluol als aromatische Reaktionskomponente

Einw.: 4.48 g (= 33.5 mMol) Aluminiumchlorid

5.61 ccm (= 33.5 mMol) Mesitoylchlorid

24.60 ccm Äthylenchlorid

35.7 ccm Toluol

Nach einer Reaktionszeit von

30 min:	1.2	ccm 1n NaOH verbr.	=	3.6 % Umsatz
60 "	2.5	" "	=	7.2 % "
120 "	6.05	" "	=	18.0 % "
180 "	9.8	" "	=	29.3 % "
240 "	13.35	" "	=	39.9 % "
300 "	16.05	" "	=	47.9 % "
360 "	18.75	" "	=	56.0 % "

Einw.: 2.96 g (= 22.6 mMol) Aluminiumchlorid
 3.74 ccm (= 22.6 mMol) Mesitoylchlorid
 16.2 ccm Äthylenchlorid
 23.6 ccm (= 10·22.6 mMol) Toluol

Nach einer Reaktionszeit von

30 min:	1.05	ccm 1n NaOH verbr.	=	4.7 % Umsatz
60 "	1.75	" "	=	7.9 % "
120 "	4.5	" "	=	20.3 % "
180 "	6.7	" "	=	30.2 % "
240 "	8.8	" "	=	39.6 % "
300 "	11.0	" "	=	49.6 % "
480 "	16.1	" "	=	72.4 % "

Gravimetrische Bestimmung des Gesamtumsatzes:

3.73 g (= 70.4 %) des Rohketons als gelbe Flüssigkeit isoliert.

Die Destillation im Hochvakuum lieferte das Keton als farblose Flüssigkeit.

Sdp. 119°/1 Torr

C ₁₇ H ₁₈ O (238.31)	Ber.:	C	85.68	H	7.61
	Gef.:	C	85.97	H	7.63

3.622 mg Substanz, 11.410 mg CO₂ 2.470 mg H₂O

k_{ber.} = 9.5·10⁻² Mol⁻¹sec⁻¹ bei +30°

m-Xylol als aromatische Reaktionskomponente

Einw.: 4.47 g (= 33.5 mMol) Aluminiumchlorid
 6.12 g (= 5.69 ccm = 33.5 mMol) Mesitoylchlorid
 24.6 ccm Äthylenchlorid
 50.6 ccm (= 10·33.5 mMol) m-Xylol

Nach einer Reaktionszeit von

30 min:	2.9	ccm 1n NaOH verbr.	=	8.6 % Umsatz
60 "	: 9.0	" "	=	26.9 % "
120 "	: 20.0	" "	=	59.7 % "
180 "	: 26.6	" "	=	78.5 % "
240 "	: 31.65	" "	=	94.5 % "

Einw.: 2.80 g (= 21.0 mMol) Aluminiumchlorid
 3.83 g (= 3.55 ccm = 21.0 mMol) Mesitoylchlorid
 15.3 ccm Äthylenchlorid
 25.7 ccm (= 10·21.0 mMol) m-Xylol

Nach einer Reaktionszeit von

30 min:	1.5	ccm 1n NaOH verbr.	=	7.15 % Umsatz
60 "	: 5.0	" "	=	23.9 % "
90 "	: 8.9	" "	=	42.4 % "
120 "	: 12.8	" "	=	60.9 % "
180 "	: 17.7	" "	=	84.3 % "
240 "	: 19.4	" "	=	92.4 % "
300 "	: 20.05	" "	=	95.6 % "

Gravimetr. Best.: 4.85 g (= 91.4 %) Rohketon

Rohschmp.: 62-64°

Aus Methanol umkristallisiert, entstanden farblose Nadeln von mehreren Zentimetern Länge. Schmp. 70.5°

3.460 mg Substanz, 10.680 mg CO₂ 2.420 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₀ O (252.34)	Ber.:	C	85.67	H	7.99
	Gef.:	C	85.57	H	7.95

k_{ber.} = 45·10⁻² Mol⁻¹sec⁻¹ bei +30°

Mesitylen als aromatische Reaktionskomponente

Einw.: 4.86 g (= 36.4 mMol) Aluminiumchlorid
 6.65 g (= 6.15 ccm = 36.4 mMol) Mesitoylchlorid
 26.6 ccm Äthylenchlorid
 50.6 ccm (= 10·36.4 mMol) Mesitylen

Nach einer Reaktionszeit von

30 min:	1.75 ccm 1n NaOH verbr.	=	4.8 % Umsatz
60 "	4.3 "	"	= 11.8 % "
120 "	10.3 "	"	= 28.3 % "
180 "	16.9 "	"	= 46.4 % "
240 "	23.4 "	"	= 64.3 % "
300 "	30.15 "	"	= 82.9 % "
über Nacht	35.15 "	"	= 96.5 % "

Einw.: 2.73 g (= 20.5 mMol) Aluminiumchlorid
 3.73 g (= 3.46 ccm = 20.5 mMol) Mesitoylchlorid
 14.92 ccm Äthylenchlorid
 28.6 ccm (= 10·20.5 mMol) Mesitylen

Nach einer Reaktionszeit von

30 min:	0.7 ccm 1n NaOH verbr.	=	3.4 % Umsatz
60 "	2.3 "	"	= 11.2 % "
120 "	6.15 "	"	= 30.0 % "
180 "	9.95 "	"	= 48.5 % "
240 "	13.5 "	"	= 64.9 % "
300 "	16.7 "	"	= 81.5 % "

Gravimetr. Best.: 4.65 g (= 85.0 %) Rohketon

Rohschmp. 132-136°

Aus Methanol umkristallisiert entstanden bis zu 7 cm lange farblose Nadeln.

Schmp. 138.5°

3.084 mg Substanz, 9.681 mg CO₂ 2.260 mg H₂O

C₁₉H₂₂O (266.36) Ber.: C 85.67 H 8.33

Gef.: C 85.66 H 8.20

k_{ber.} = 19·10⁻² Mol⁻¹sec⁻¹ bei +30°

4. Die 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid-Aluminiumchloridverbindung

a) Darstellung

Das Einwiegen des Aluminiumchlorids in einen 250-ccm-Dreihalskolben geschieht in der beim Mesitoylchlorid beschriebenen Weise.

Das 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid wird in dem Vorratskolben mit einem Fön zum Schmelzen gebracht und die dem Aluminiumchlorid äquimolekulare Menge in einem 100-ccm-Kölbchen in der 2.42fachen Gewichtsmenge Äthylenchlorid gelöst. Nach Zugabe dieser Lösung zum Aluminiumchlorid wird der Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen und wie bei 3a) unter langsamen Durchperlen von getrocknetem Stickstoff gerührt, bis eine vollkommen klare, schwach gelbe Lösung der Verbindung in Äthylenchlorid entsteht. Hierzu sind je nach Korngröße des Aluminiumchlorids ein bis drei Stunden erforderlich.

b) Durchführung der Friedel-Crafts-Reaktionen

Die Messungen erfolgten analog dem für die Verbindungen A und B beschriebenen Verfahren. Die Thermostatentemperatur betrug -30° und die aromatische Reaktionskomponente wurde wiederum in stets zehnmolarer Menge eingesetzt.

c) Gravimetrische Bestimmung des synthetisierten Ketons

Die Lösung aus der das gebildete Keton als weißlich gelber Niederschlag ausfällt, wurde wie für die Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung beschrieben aufgearbeitet.

d) Meßwerte

Toluol als aromatische Reaktionskomponente

Einw.: 2.85 g (= 21.4 mMol) Aluminiumchlorid
8.06 g (= 21.4 mMol) 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid
15.6 ccm Äthylenchlorid
22.8 ccm (= $10 \cdot 21.4$ mMol) Toluol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	1.15 ccm 1n NaOH verbr.	=	5.4 % Umsatz	
10 "	: 2.9 "	"	= 13.6 %	"
20 "	: 6.2 "	"	= 29.0 %	"
30 "	: 8.75 "	"	= 40.9 %	"
50 "	: 12.2 "	"	= 57.0 %	"
70 "	: 14.45 "	"	= 67.5 %	"
120 "	: 17.5 "	"	= 81.8 %	"
180 "	: 19.0 "	"	= 88.9 %	"
240 "	: 19.7 "	"	= 92.2 %	"
300 "	: 20.05 "	"	= 93.3 %	"

Gravimetr. Bestimmung: 8.70 Rohketon (= 96.0 %) Rohschmp. 135-138°

$k_{\text{ber.}} = 40 \cdot 10^{-2} \text{ Mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ bei -30°

4.461 mg Substanz, 6.394 mg CO_2 0.870 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}$ (432.96) Ber.: C 38.84 H 2.095

Gef.: C 39.11 H 2.18

Einw.: 2.75 g (= 20.6 mMol) Aluminiumchlorid

7.77 g (= 20.6 mMol) 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid

15.0 ccm Äthylenchlorid

21.9 ccm (= $10 \cdot 20.6$ mMol) Toluol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	2.65 ccm 1n NaOH verbr.	=	1.2 % Umsatz	
10 "	: 3.8 "	"	= 18.5 %	"
20 "	: 6.25 "	"	= 30.4 %	"
30 "	: 8.2 "	"	= 39.8 %	"
50 "	: 11.05 "	"	= 53.7 %	"
70 "	: 13.75 "	"	= 66.8 %	"
120 "	: 16.6 "	"	= 80.7 %	"
180 "	: 17.95 "	"	= 87.2 %	"
240 "	: 18.55 "	"	= 90.5 %	"
300 "	: 18.9 "	"	= 91.8 %	"

m-Xylol als aromatische Reaktionskomponente

Einw.: 2.85 g (= 21.4 mMol) Aluminiumchlorid
 8.06 g (= 21.4 mMol) 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid
 15.6 ccm Äthylenchlorid
 26.2 ccm (= 10·21.4 mMol) m-Xylol

Nach einer Reaktionszeit von

(5 min:	4.1	ccm 1n NaOH verbr.	=	19.2 % Umsatz	
10 "	: 6.35	" "	=	29.7 %	"
20 "	: 7.95	" "	=	37.2 %	"
30 "	: 9.25	" "	=	43.3 %	")
50 "	: 11.5	" "	=	53.7 %	"
70 "	: 13.2	" "	=	61.6 %	"
120 "	: 16.15	" "	=	75.5 %	"
180 "	: 17.95	" "	=	83.9 %	"
240 "	: 19.0	" "	=	88.8 %	"
300 "	: 19.5	" "	=	91.0 %	"

Einw.: 2.81 g (= 21.1 mMol) Aluminiumchlorid
 7.95 g (= 21.1 mMol) 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid
 15.4 ccm Äthylenchlorid
 25.9 ccm (= 10·21.1 mMol) m-Xylol

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	0.75	ccm 1n NaOH verbr.	=	3.5 % Umsatz	
10 "	: 2.15	" "	=	10.0 %	"
20 "	: 5.4	" "	=	25.6 %	"
30 "	: 7.55	" "	=	35.3 %	"
50 "	: 10.85	" "	=	51.4 %	"
70 "	: 13.2	" "	=	62.5 %	"
120 "	: 15.85	" "	=	75.2 %	"
180 "	: 17.95	" "	=	85.2 %	"
240 "	: 19.0	" "	=	90.0 %	"
300 "	: 19.45	" "	=	92.2 %	"

Gravimetr. Best.: 8.90 g (= 94.4 %) Rohketon Rohschmp. 113-115°

Reinschmp. 117° (Lit.Schmp. 117°)

2.912 mg Substanz, 4.342 mg CO₂ 0.630 mg H₂O

C₁₅H₁₀Br₃O (446.99) Ber.: C 40.34 H 2.24

Gef.: C 40.69 H 2.42

k_{ber.} = 35·10⁻² Mol⁻¹sec⁻¹ bei -30°

Mesitylen als aromatische Reaktionskomponente

Einw.: 2.88 g (= 21.6 mMol) Aluminiumchlorid

8.15 g (= 21.6 mMol) 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid

15.7 ccm Äthylenchlorid

30.0 ccm (= 10·21.6 mMol) Mesitylen

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	0.35 ccm 1n NaOH verbr.	=	1.6 % Umsatz
10 "	0.8 "	"	= 3.7 % "
20 "	2.5 "	"	= 11.6 % "
40 "	5.2 "	"	= 24.1 % "
60 "	6.8 "	"	= 31.5 % "
120 "	12.5 "	"	= 57.8 % "
180 "	16.65 "	"	= 77.1 % "
240 "	18.7 "	"	= 86.5 % "
300 "	19.35 "	"	= 89.6 % "

Einw.: 2.62 g (= 19.6 mMol) Aluminiumchlorid

7.40 g (= 19.6 mMol) 2.4.6-Tribrombenzoylchlorid

14.3 ccm Äthylenchlorid

27.3 ccm (= 10·19.6 mMol) Mesitylen

Nach einer Reaktionszeit von

5 min:	0.45 ccm 1n NaOH verbr.	=	2.3 % Umsatz
10 "	0.95 "	"	= 3.7 % "
20 "	2.2 "	"	= 11.2 % "
40 "	4.4 "	"	= 22.5 % "
60 "	6.4 "	"	= 32.7 % "
120 "	11.3 "	"	= 57.7 % "
180 "	14.7 "	"	= 75.0 % "
240 "	16.65 "	"	= 85.0 % "
300 "	17.65 "	"	= 90.0 % "

Gravimetr. Best. 8.60 g (= 95.0%) Rohketon

Rohschmp. 172-174.5⁰

Reinschmp. 174.5⁰ Lit. Schmp. 174.0⁰

4.223 mg Substanz, 6.439 mg CO₂ 1.070 mg H₂O

C₁₆H₁₃Br₃O (461.01) Ber.: C 41.68 H 2.63

Gef.: C 41.61 H 2.83

k_{ber.} = 32·10⁻² Mol⁻¹sec⁻¹ bei -30⁰

5. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten ausschließlich in flüssigem Schwefeldioxyd wie für die Verbindungen A und B beschrieben.

Tabelle 6

Leitfähigkeit der Mesitoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung

V	c	$\sqrt{c}$	1/R	k	Λ
	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁴
100	106.0	10.60	125	6330	498
150	70.6	8.40	84	4260	604
200	53.0	7.29	62.5	3170	599
250	42.4	6.51	50	2530	598
300	35.4	5.95	41.5	2100	593
350	30.3	5.51	35.8	1810	598

Einw.: 1 ccm der wie beschrieben dargestellten Lösung der Verbindung
in Äthylenchlorid = 1.06 mMol Verbindung

K = 507·10⁻³

1/R₀ = 6·10⁻⁷

k₀ = 3·10⁻⁷

Tabelle 7

Leitfähigkeit der 2,4,6-Tribrombenzoylchlorid-Aluminiumchlorid-Verbindung

V	c	$\sqrt{c}$	1/R	k	Λ
	10^{-4}	10^{-2}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-4}
100	111.4	10.55	8.4	471	42.2
150	74.3	8.64	5.6	314	42.2
200	55.7	7.46	4.2	236	42.2
250	44.6	6.69	3.7	208	47.6
300	37.1	6.10	3.3	185	49.7
350	31.9	5.65	2.9	162.5	51.1

Einw.: 1 ccm der wie beschrieben dargestellten Lösung der Verbindung
in Äthylenchlorid = 1.114 mMol Verbindung

$$K = 561 \cdot 10^{-3}$$

$$1/R_0 = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$k_0 = 1.5 \cdot 10^{-7}$$

Tabelle 8

Leitfähigkeit des Aluminiumchlorids

V	c	$\sqrt{c}$	1/R	k	Λ
	10^{-4}	10^{-2}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-4}
100	83.5	9.15	4.6	258	30.9
150	55.7	7.47	3.5	196	35.2
200	41.8	6.47	2.7	151	36.2
250	33.4	5.78	2.4	134.5	40.3
300	27.9	5.29	2.0	112	40.3
350	23.9	4.89	1.9	106.5	44.5

Einw.: 111.2 mg (= 0.835 mMol) Aluminiumchlorid

$$K = 561 \cdot 10^{-3}$$

$$1/R_0 = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$k_0 = 1.5 \cdot 10^{-7}$$

LITERATURHINWEISE

- 1) B.P.SUSZ und J.J.WUHRMANN, *Helv.Chim.Acta* 40, 971 (1957)
- 2) F.KLAGES und G.LUKASCZYK, *Chem.Ber.* 94, 1464 (1961)
- 3) C.FRIEDEL und J.M.CRAFTS, *Compt.rend.* 85, 74 (1877)
- 4) G.PERRIER, *Compt.rend.* 116, 1298 (1893)
- 5) G.PERRIER, *Chem.Ber.* 33, 815 (1900)
- 6) K.H.KLIPSTEIN, *Ind.Eng.Chem.* 18, 1328 (1926)
- 7) H.MEERWEIN, *Liebigs Ann.* 455, 227 (1927)
- 8) P.PFEIFFER, "Org.Molekülverbindungen", 2.Auflage
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1927, Seite 409 u. 88
- 9) W.DILTHEY, *Chem.Ber.* 71, 1351 (1938)
- 10) C.A.THOMAS, "Anhydrous Aluminiumchloride in Org. Chemistry"
Reinhold Publishing Corporation New York, N.Y. 1941, Seite 204
- 11) G.A.OLAH, "Friedel-Crafts and Related Reactions"
Interscience Publishers 1963
- 12) P.H.GORE, *Chem.Rev.* 55, 229 (1954)
- 13) J.M.TEDDER, *Chem. u. Ind.* 1954, 630
- 14) H.BURTON und P.F.G.PRAILL, *J.Chem.Soc. (London)* 1951, 529
- 15) H.C.BROWN und L.M.STOCK, *J.Am.Chem.Soc.* 81, 3310 (1959)
- 16) F.KLAGES und F.MALECKI, Dissertation voraussicht. Ende 1964
- 17) H.BURTON und P.F.G.PRAILL, *J.Chem.Soc. (London)* 1953, 827
- 18) H.P.TREFFERS und L.P.HAMMETT *J.Am.Chem.Soc.* 59, 1708 (1937)
- 19) H.C.BROWN, *J.Am.Chem.Soc.* 76, 605 (1954)
- 20) Denys Cook *Canad.J.Chem.* 37, 48 (1959)
- 21) H.MEERWEIN und H.MAIER-HÜSER, *J.f.prakt.Chem.* 134, 69 (1932)
- 22) N.O.CALLOWAY und L.D.GREEN, *J.Am.Chem.Soc.* 59, 809 (1937)
- 23) E.ROTHSTEIN und M.A.SABOOR, *J.Chem.Soc. (London)* 1943, 425
- 24) G.A.OLAH, S.J.KUHN, W.S.TOLGYESI und E.B.BAKER, *J.Am.Chem.Soc.*
84, 2733 (1962)
- 25) L.PAULING, "Die Natur der chem. Bindung", übersetzt von H.Noller,
Verlag Chemie 1962
- 26) B.P.SUSZ und D.CASSIMATIS, *Helv.Chim.Acta*, 44, 395 (1961)
- 27) Wie 1)
- 28) G.BADDELEY und D.VOSS, *J.Chem.Soc. (London)* 1954, 418
- 29) G.BRAUER, "Handbuch der präparativen anorg.Chemie" 1, 721 (1960)
- 30) *Org.Synthesis* 36, 94 (1954).

Lebenslauf

Am 17. Juli 1936 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Luis Herz und seiner Ehefrau Tilly, geb. Wagner, in Nesselwang (Füssen) geboren.

Nach Besuch der Volksschule in Hindelang trat ich im September 1947 in die "Private Oberrealschule Ehlert" in Vorderhindelang ein, wechselte im September 1951 zur staatlichen Oberrealschule in Kempten über und legte dort im Juli 1956 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1956/57 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie. Im Oktober 1959 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Oktober 1961 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Anschließend war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Seit 1. Januar 1963 habe ich die Stelle einer wissenschaftlichen Hilfskraft inne.

